Postverlagsort Dresden

BAND 82 JANUAR 1938 HEFT 1

KOLLOID ZEITSCHRIFT

UNIVERSITY OF HAWAII
MAY 23 1938
LIBRARY

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. R. E. LIESEGANG, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. J. REITSTÖTTER, BERLIN

INHALT

Scheibe, G. (München), Reversible Polymerisation als Ursache neuartiger Absorptionsbanden von Farbstoffen (mit 21 Abb.) 1

Gribnau, Fr. B. (Deventer, Holland), Absorption und Zerstreuung des Lichtes in hydrophoben Kolloiden. II. Experimentelle Prüfung der Mie'schen Theorie (mit 2 Abb.) 15

Auerbach, R. (Berlin), Vibrations-Viskosimetrie (mit 2 Abb.) 24

Manegold, E. (Dresden), Über Kapillarsysteme, XIX/6. Die Permeabilität kohärenter und kompakter Materie für gasförmige und gelöste Stoffe. [Systematischer Teil] (mit 4 Abb.) 26

Andreasen, A. H. M., S. Berg und **E. Kjaer** (Kopenhagen), Einige Kolloidmahlversuche mit einer Kugelmühle (mit 5 Abb.) 37

Pauli, W., und **W. Kitaj** (Wien), Zur allgemeinen Chemie der Kolloid-Kolloidreaktionen, VI. Mechanismus der Schutzkolloidwirkung von höheren Kohlehydraten (mit 2 Abb.) 43

Hermans, P. H. (Breda-Ginneken), und **A. J. de Leeuw** (Delft), Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose. III. Deformationsmechanismus und Quellungsanisotropie bei Hydratzellulose-Gelen verschiedenen Quellungsgrades (mit 3 Abb.) 58

Sakurada, I., und **S. Lee** (Kioto), Vergleich der dielektrischen Eigenschaften von Triazetylstärke und Triazetylzellulose und die dielektrischen Eigenschaften der Benzollösungen der Tribenzyl- und Palmitylzellulose (mit 5 Abb.) 67

Lee, S., und **I. Sakurada** (Kioto), Über die Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments von Zellulose-, Zellobiose- bzw. Glukoseazetat (mit 3 Abb.). 72

Knöll, H. (Frankfurt a. M.), Liesegang'sche Ringe aus Harnsäure (mit 5 Abb.) . . . 76

Gore, V. (Nagpur, Indien), Liesegang'sche Ringe in nicht gelartigen Medien, III. (mit 3 Abb.) 79

Souci, S. W. (München), Beiträge zur chemischen Kennzeichnung und analytischen Untersuchung des Torfes. 87

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Hoffmann, E. (Wien), Eigenschaften und Funktionen natürlicher und künstlicher Membranen. (Sammelreferat über die allgemeine Diskussion zu diesem Thema der Faraday Society, London, April 1937 . . 99

Referate:

I. Grenzschichtforschung 111
II. Film- und Fadenforschung 113
III. Kolloidforschung 113
IV. Methoden, Apparate und Analyse . . 114
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 115
VI. Biochemie und Medizin 116
VII. Technische Kolloidforschung 123

Bücherbesprechungen 126

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Manegold, E., und K. Solf, Über Kapillarsysteme, XIX, 7. Permeabilität. Mathematischer Teil.

Manegold, E., Über Kapillarsysteme, XIX, 8. Permeabilität. Experimenteller Teil.

Manegold, E., und K. Solf, Über Kapillarsysteme, XX, 1. Zur Dynamik des Diffusionshebers.

Manegold, E., und K. Solf, Über Kapillarsysteme, XXI, 1. Ortsgebundene Reaktionen im Diffusions- bzw. Strömungsfeld.

Katsurai, T., Über das Hydrosol des ferromagnetischen Eisenoxyds.

Lee, S., und I. Sakurada, Dielektrische Untersuchungen der Azetonlösungen der Nitro- und Azetylzellulosen.

Gore, V., Liesegang'sche Ringe in nicht gelartigen Medien, IV.

Gribnau, Fr. B., Absorption und Zerstreuung des Lichtes in hydrophoben Kolloiden, III.

Wagner, W., Zusammenfassender Bericht über die Fortschritte der Glasverspiegelung ab 1930.

Kauko, Y., und T. Välkkilä, Beiträge zur Kenntnis der Konservierung des Grünfutters.

Buzágh, A. v., und E. Kneppó, Über die Adsorption schwach solvatisierter Kolloide an festen Adsorbentien, I. Die Adsorption von kolloidem Eisenhydroxyd an Quarz.

Angelescu, E., und V. Ciortan, Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme: Seifen—Kresol—Wasser, II. Die Viskosität der Na-Stearatlösungen in Gegenwart von Kresolen. — III. Die Viskosität der Lösungen von Seifengemischen in Gegenwart von Kresolen (o, m, p).

Pavelka, F., Experimenteller Beitrag zur Frage des Korrosionsschutzes durch Kolloidgraphit.

Machu, W., Kolloide und kapillaraktive Stoffe als Hemmungsmittel der Korrosion, insbesondere der Säurekorrosion von Metallen.

Ostwald, Wo., und H. Roederer, Beiträge zur Kolloidchemie der tetraalkylierten Ammoniumsalze.

Sakurada, I., Genügt eine einzige Konstante für die Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von hochpolymeren Verbindungen?

Staudinger, H., Über das Molekulargewicht und die Viskosität von Hochpolymeren.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Manegold, E., und Lindemann, Kapillarsysteme XII/5. Zylindrische Kugelschrauben beliebiger Zähigkeit.

Manegold, E., Kapillarsysteme XII/6. Zur Kennzeichnung des Schraubengelenkes in sich durchdringenden zylindrischen und elliptischen Schrauben.

Schramek, W., und Rummler, Substantivität einiger Benzidinfarbstoffe und benzidinähnlicher Farbstoffe.

Bungenberg de Jong und Teunissen, Negative, nicht amphotere Biokolloide als hochmolekulare Elektrolyte. I.

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. erbitte direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:

Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.

Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Wien 156672, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Thomasiusstr. 2, III, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.
Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

82. Band Januar 1938 Heft 1

Reversible Polymerisation als Ursache neuartiger Absorptionsbanden von Farbstoffen.

Von G. Scheibe.

(Aus dem Physikalisch-Chemischen und Elektrochemischen Institut der Techn. Hochschule München.)

Es ist bekannt, daß an sich gesättigte Moleküle unter den verschiedensten Bedingungen zu höher molekularen Gebilden zusammentreten können. Solche höher molekularen Gebilde können von Doppelmolekülen bis zu den Riesenmolekülen kolloider Dimensionen alle Größen annehmen. Unter den Kräften, die die Zusammenlagerung dieser Moleküle bedingen, spielen die sogenannten van der Waals'schen Kräfte eine wichtige Rolle. Man unterscheidet heute in der Hauptsache zwischen Dipolkräften, Polarisationskräften und Dispersionskräften. Daß diese letzteren häufig eine sehr erhebliche Rolle spielen, wurde erst in neuerer Zeit festgestellt[1]).

Die Dispersionskräfte werden heute erklärt als Wirkung der gegenseitigen Störung der Elektronenbahnen der einzelnen Moleküle.

Im allgemeinen kann man die van der Waals'schen Kräfte nur indirekt durch ihre Wirkung nachweisen. Bei den Dispersionskräften (Störungskräften) kann man nun erwarten, daß die gegenseitigen Störungen sich dann direkt beobachten lassen, wenn die gleichen Elektronen, die diese Störung verursachen, auch einer Anregung durch Licht zugänglich sind, d. h. wenn sie Träger bestimmter Absorptionsbanden oder Linien der betreffenden Moleküle sind. Je lockerer und ausgedehnter solche Elektronenwolken im Molekül sind, desto stärker wird einerseits ihre Wirkung für die zwischenmolekulare Bindung sein, desto leichter wird anderseits auch die Beobachtung von Änderungen der Absorption eben dieser Elektronen durch die Bindung ermöglicht. Es ist daher zu erwarten, daß z. B. die ausgedehnten p-Elektronenwolken von C=C-Doppelbindungen und besonders stark von konjugierten und aromatischen Bindungen oder auch von Kombinationen dieser beiden Bindungsarten die optische Wirkung des Vollzugs von Dispersionskräften besonders deutlich zeigen. Im Gasraum wird eine Beobachtung dieser Wirkung wegen der ungünstigen Lage des Gleichgewichts für diese schwachen Bindungen kaum in Frage kommen. In Flüssigkeiten und festen Körpern sind die Änderungen des Spektrums gegenüber dem verdünnten Gaszustand meist sehr erheblich und sicher zum Teil auf die Dispersionskräfte zurückzuführen. Es bestehen aber keine Möglichkeiten zu Variationen, um eben die Einflüsse der verschiedenen Bindungen auf die optischen Veränderungen zu trennen. Am günstigsten liegen die Verhältnisse in Lösungen, wenn auch hier der Einfluß des Lösungsmittels als neuer Faktor hinzukommt.

Nach unseren Versuchen haben sich nun eine große Reihe von salzartigen Farbstoffmolekülen als geeignete Modelle zur Untersuchung der optischen Wirkung derartiger intermolekularer Kräfte erwiesen. An Farbstoffmolekülen werden je nach dem Lösungsmittel verschiedene Kräfte für die Herstellung des gelösten Zustandes verantwortlich zu machen sein, z. B. in Wasser die Ionenkräfte zwischen den Farbstoffionen und dem Dipol des Lösungsmittels. In anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, können diese in den Hintergrund treten gegenüber den Dispersionskräften zwischen den Kohlenwasserstoffresten des Farbstoffs und des Alkohols[2]).

Während in Wasser das Lösungsmittel wenig in Wechselwirkung tritt mit den Kohlenwasserstoffresten und infolgedessen die von diesen ausgehenden zwischenmolekularen Kräfte sich gut auswirken können, werden in Alkohol die Kohlenwasserstoffe so stark vom Lösungsmittel beansprucht, daß die Farbstoffmoleküle untereinander durch Kräfte, die von den Kohlenwasserstoffresten ausgehen, nicht mehr in Wechselwirkung treten. Mit dieser Ansicht kann man zunächst das Verhalten von Farbstoffen recht weitgehend erklären. Es zeigt sich, daß ganz allgemein salzartige Farbstoffe bei genügend hoher Konzentration in Wasser eine völlige Umwandlung des Absorptionsspektrums[3]) erleiden, so daß in ver-

[1]) Siehe Arbeiten von Kortüm, Z. physik. Chem. **34**, 255 (1936); ferner G. Scheibe und Mitarbeiter, Z. angew. Chem. **49**, 563 (1936); **50**, 51 u. 212 (1937); Naturwiss. **25**, 475 (1937).

[2]) G. Scheibe, Z. angew. Chem. **49**, 563 (1936); **50**, 212 (1937).

[3]) Nach unveröffentlichten Untersuchungen mit L. Riccoboni sind die Veränderungen im Quarz-Ultraviolett nur geringfügig.

Abkürzung für Literaturnachweis
Kolloid-Z.

dünnter wässeriger oder auch in alkoholischer Lösung stark ausgebildete Banden gänzlich verschwinden und statt ihrer kurzwelliger oder langwelliger völlig neue Banden erscheinen. Solche Beobachtungen kann man machen z. B. bei den Triphenylmethanfarbstoffen, Methylenblau und besonders deutlich an Polymethinfarbstoffen.

Veränderungen des Absorptionsspektrums von Karbocyaninen und ihre Ursache, bearbeitet von E. Rager, H. Ecker, L. Kandler und A. Mareis.

Über Messungen an Karbocyaninen wird in der Folge berichtet. Die optische Veränderung des Spektrums tritt bereits bei Konzentrationen in der Größe von 10^{-6} molar in Erscheinung, wie z. B. bei Pinacyanol (s. Fig. 1) zu ersehen ist.

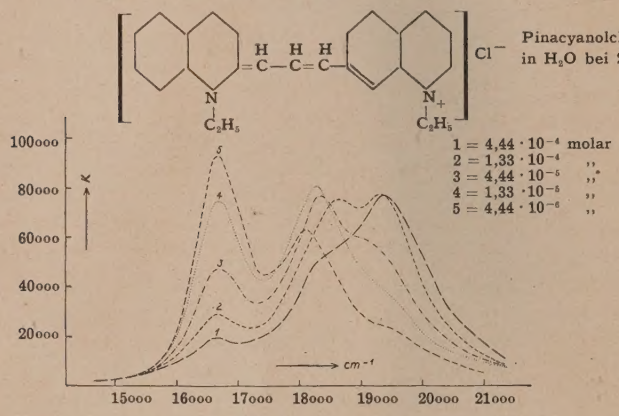


Fig. 1

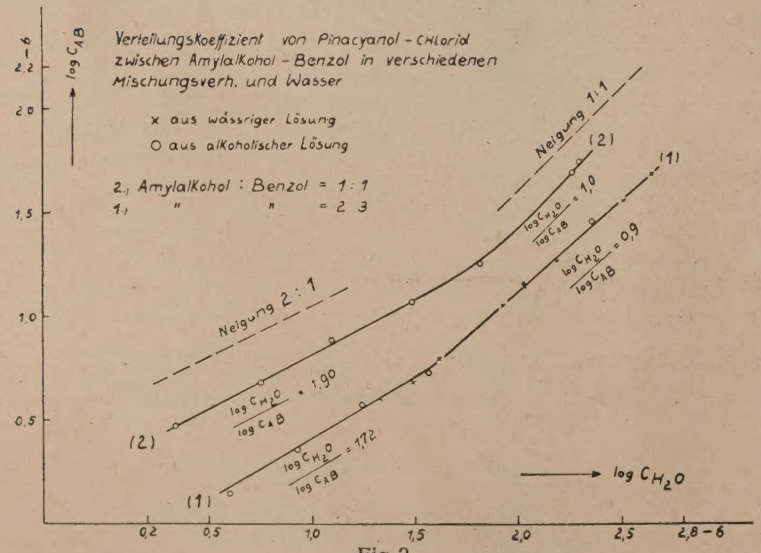


Fig. 2

Wir haben diese durchgreifende Änderung des Spektrums durch eine reversible Polymerisation der Farbstoffkationen bereits früher erklärt[4]). Diese Erklärung konnten wir stützen durch das Verhalten des Absorptionsspektrums in Gemischen Wasser-Methylalkohol, wobei sich zeigte, daß das langwellige Band des Pinacyanols, das der nicht polymerisierten Form zugehört, erst merklich abzusinken beginnt, wenn über 66 Mol.-Proz. Wasser vorhanden sind[4]). Weiter konnte gezeigt werden, daß die Polymerisation auch in organischen Lösungsmitteln erzwungen werden kann durch Zusatz von Benzol, Äther und ähnlichen Lösungsmitteln, die den salzartigen Farbstoff auszufällen vermögen[4]). Auf Grund dieser Befunde haben wir die Anschauung entwickelt, daß zwei Arten von lösenden Kräften existieren, nämlich elektrostatische Kräfte, die an den Ionen und Dipolen angreifen, und Dispersionskräfte, die an Kohlenwasserstoffresten angreifen. Ebenso existieren zwei Arten von polymerisierenden Kräften, die die Farbstoffionen zu größeren Komplexen zusammenzulagern bestrebt sind, die ebenfalls wieder in elektrostatische und Dispersionskräfte geteilt werden können. Für diese Anschauung konnten wir nun weitere Beweise beibringen.

Auf Fig. 2 ist das Verhalten des Farbstoffs bei der Verteilung zwischen Amylalkohol-Benzol-Gemischen und Wasser dargestellt, und zwar sind die Logarithmen der Konzentrationen in einem Lösungsmittel gegen die im anderen aufgetragen. Der hierdurch entstehende Kurvenzug ergibt in seiner Neigung direkt den Exponenten des Verteilungssatzes. Die Messung der Konzentrationen geschah auf spektralkolorimetrischem Wege unter Verwendung von Standardlösungen, hergestellt mit Lösungsmitteln, die mit dem entsprechenden anderen Lösungsmittel gesättigt waren. Dem Amylalkohol mußte Benzol zugesetzt werden, weil sonst infolge der erheblichen lösenden Kräfte des Amylalkohols auf den Farbstoff dieser aus Wasser vollständig in den Amylalkohol überging[5]). Je nach dem Mi-

[4]) Z. angew. Chem. **50**, 212 (1937).

[5]) Ebenso wie aus dem Verhalten der Lichtabsorption in Gemischen Wasser—Alkohol kann hieraus die stärkere

schungsverhältnis Amylalkohol-Benzol waren natürlich die Absolutwerte des Verteilungskoeffizienten etwas verschieden. Um ganz sicher zu sein, daß bei der Verteilung echte Gleichgewichte erreicht wurden, wurde die Verteilung einmal ausgehend von einer wässerigen Lösung des Farbstoffs, ein andermal ausgehend von der alkoholisch-benzolischen Lösung vorgenommen. Zur Deutung der Kurven ist noch zu bemerken, daß im Wasser der Farbstoff völlig dissoziiert ist, was in der alkoholisch-benzolischen Lösung sicher nicht mehr der Fall ist. Man kann aus dem Exponenten infolgedessen nur das Verhältnis der mittleren Molekulargewichte entnehmen. Immerhin zeigt sich, daß bei den niedrigen Konzentrationen das mittlere Molekulargewicht in Wasser etwa doppelt so groß ist wie im Alkohol-Benzol. Es überrascht nun, daß bei höheren Konzentrationen die Neigung der Kurve auf etwa 1:1 geht, d. h. das mittlere Molekulargewicht ist in beiden Lösungsmitteln ungefähr gleich groß. Die Erklärung ist, daß bei den höheren Konzentrationen das Molekulargewicht im Amylalkohol rascher ansteigt als im Wasser, so daß es in den beiden Lösungsmitteln gleich wird.

Wichtig ist nun, daß das Absorptionsspektrum bei diesen Konzentrationen im Wasser (auch wenn es mit Amylalkohol gesättigt ist) bereits völlig umgestaltet erscheint, während das im Alkohol-Benzol sich noch kaum von dem in reinem Alkohol oder in Wasser bei extrem hohen Verdünnungen unterscheidet. Wir haben also im Wasser Polymerisation unter tiefgreifender Veränderung des Absorptionsspektrums. Im Alkohol-Benzol dagegen Assoziation ohne optische Wirkung. Im ersten Fall schreiben wir die polymerisierenden Kräfte den p-Elektronenwolken der aromatischen Ringe und konjugierten Ketten zu, diese sind zugleich die Träger der Lichtabsorption und zeigen daher die Änderung ihres Zustandes bei der Bindung durch die Veränderung ihrer Energieniveaus bei der Lichtabsorption an. Im Alkohol-Benzol dagegen haben wir es mit elektrostatischer Schwarmbildung durch die Ionenladungen zu tun; diese vermögen keine wesentlichen Wirkungen auf die Absorptionselektronen auszuüben.

Bei der Polymerisation in Wasser lagern sich nach unserer Ansicht die positiven Farbstoffionen aneinander. Es ist daher zu erwarten, daß die negativen Ionen nicht beeinflußt werden, und da die jetzt mehrwertigen positiven Farbstoffionen im elektrischen Feld in der gleichen Zeit die gleiche Ladung transportieren, so fanden wir keine wesentliche Änderung der Leitfähigkeit durch diese Art der Polymerisation, die molare Leitfähigkeit Λ_v ändert sich in einem Bereich der Konzentration noch nicht, in dem das Spektrum bereits erhebliche Änderung des Polymerisationsgrades zeigt (s. Fig. 1).

Tabelle I. Leitfähigkeitsmessungen von Pinacyanol-Chlorid.

Konzentration	Spez. Leitf.	molare Leitf.
$C = 8{,}80 \cdot 10^{-4}$	$K = 0{,}75 \cdot 10^{-4}$	$\Lambda_v = 85{,}4$
$C = 5{,}86 \cdot 10^{-4}$	$K = 0{,}50 \cdot 10^{-4}$	$\Lambda_v = 85{,}4$
$C = 3{,}52 \cdot 10^{-4}$	$K = 0{,}30 \cdot 10^{-4}$	$\Lambda_v = 85{,}4$
$C = 1{,}76 \cdot 10^{-4}$	$K = 0{,}15 \cdot 10^{-4}$	$\Lambda_v = 85{,}4$

Wir haben nun zunächst versucht, in den Mechanismus der Polymerisation näher Einblick zu erhalten. Die gleiche Wirkung wie eine Verdünnung der Farbstofflösungen hat auch eine Temperaturerhöhung der Lösung, woraus schon folgt, daß der Polymerisationsvorgang eine exotherme Reaktion ist. In den Fig. 3, 4, 5 ist das Absorptionsspektrum des Pinacyanols bei verschiedenen Konzentrationen jeweils bei mehreren Temperaturen aufgezeichnet. Noch besser als bei der reinen Konzentrationsabhängigkeit sieht man hier drei verschiedene Stufen des Vorgangs. Bei

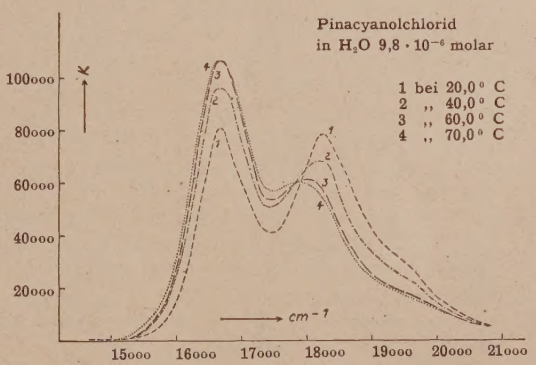


Fig. 3

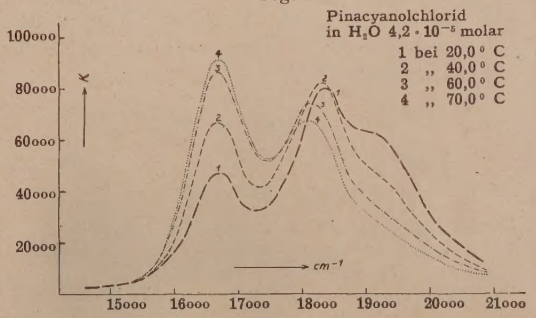


Fig. 4

Wirkung der Dispersionskräfte gegenüber den Ionenkräften abgelesen werden.

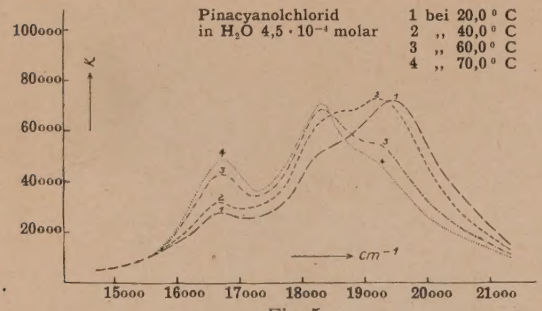


Fig. 5

den größten Verdünnungen oder höchsten Temperaturen ist das langwelligste Band bei 16680 cm^{-1} bei weitem bevorzugt, und man wird folgerichtig dieses Band der monomolekularen Form zuschreiben. Steigt die Konzentration oder sinkt die Temperatur, dann erhöht sich ein zweites Band bei 18250 cm^{-1}, und bei noch höheren Konzentrationen sind diese beiden erwähnten Banden nahezu verschwunden, und ein drittes Band bei 19600 cm^{-1} hat sich stark erhöht und bleibt nahezu allein übrig. Besonders in den Gebieten, wo nur das erste und zweite Band deutlich in Erscheinung treten, ist zu sehen, daß die Absorptionskurven mehr oder weniger genau durch einen Schnittpunkt laufen. Man hat es also sehr wahrscheinlich hier mit einem Gleichgewicht zwischen zwei wohldefinierten Stoffen zu tun. Es ist wahrscheinlich, daß ein dritter Stoff, dem das dritte Band zugehört, sich ebenfalls an diesem Gleichgewicht beteiligt, und es ist verständlich, daß bei den Konzentrationen, bei denen der dritte Stoff bereits merklich vorhanden ist, das Gleichgewicht zwischen den beiden ersten Stoffen beeinflußt wird, so daß kein Schnittpunkt mehr auftritt. Aus dem Absinken des langwelligsten Bandes bei 16680 cm^{-1} mit der Konzentration läßt sich nun ein Schluß ziehen auf die Größe des Polymerisats, dem das zweite Band bei 18250 cm^{-1} zugehört. Wir nehmen, wie oben erwähnt, an, daß das langwelligste Band der monomolekularen Form (A) zuzuschreiben ist. Treten nun x Moleküle A zum Polymerisat P zusammen, so lautet das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{c_A^x}{c_P} = K'.$$

Die eingewogene Konzentration c_0 setzt sich dann folgendermaßen zusammen:

$$c_0 = x \cdot c_P + c_A.$$

Bezeichnet man mit k_C den Extinktionskoeffizienten der Bande bei 16680 cm^{-1} bei der Konzentration C und mit k_E den höchsten Extinktionskoeffizienten, den man bei dieser Bande bei extremster Verdünnung erreichen kann, so ist

$$c_A = \frac{k_C}{k_E} \cdot c_0 \text{ und } c_P = \left(1 - \frac{k_C}{k_E}\right) \cdot c_0.$$

Hieraus und aus dem Massenwirkungsgesetz läßt sich folgende Formel ableiten:

$$x \cdot \log\left(\frac{k_C}{k_E} \cdot c_0\right) - \log\left(\left(1 - \frac{k_C}{k_E}\right) c_0\right) = \text{const.}$$

Wenn man das x als konstant ansehen kann, so müssen die Logarithmen der Größen

$$\left(\frac{k_C}{k_E} \cdot c_0\right) \text{ und } \left(1 - \frac{k_C}{k_E}\right) \cdot c_0$$

aufgetragen eine Gerade mit der Neigung x ergeben. Das k_E läßt sich bei Pinacyanol in wässeriger Lösung wegen der außerordentlichen Zersetzlichkeit nicht genügend genau bestimmen. Wir haben daher den Wert, wie er in äthylalkoholischer Lösung erreicht wird, eingesetzt. Wie man aus der Fig. 6 ersieht, liegen die Meßpunkte mit

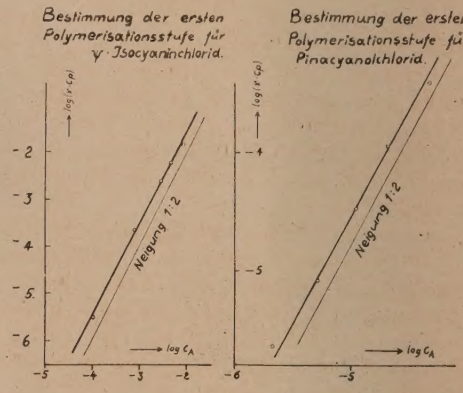


Fig. 6

befriedigender Genauigkeit auf einer Geraden mit der Neigung 1 : 2, d. h. die Bande bei 18250 cm^{-1} gehört einem Polymerisat aus zwei Farbstoffionen an. Versucht man die gleiche Bestimmung auch für das Band bei 19600 cm^{-1} durchzuführen, so genügt die Genauigkeit nicht für eine genaue Bestimmung von x. Es läßt sich lediglich feststellen, daß mindestens 5 Doppelmoleküle vom Pinacyanol sich zu einem höher polymeren Molekül zusammenlagern. Aus der Temperaturabhängigkeit der Höhe der Banden läßt sich mittels des 2. Hauptsatzes auch die Größe der Wärmetönung der Zusammenlagerung von zwei Molekülen Farbstoff abschätzen. Diese Abschätzung ist ebenfalls nicht sehr genau und ergibt die Größenordnung von 7 ± 2 kcal.

Wir haben weiterhin die Abhängigkeit der Polymerisationsfähigkeit des Farbstoffs von der Konstitution untersucht, um einen Einblick

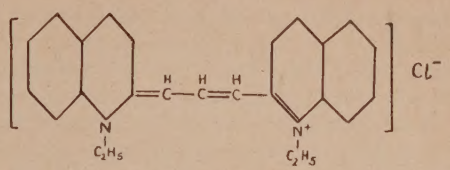
zu bekommen, welche Elektronen in der Hauptsache für die Nebenvalenzkräfte wirksam sind. Ersetzt man in Pinacyanol die Chinolinkerne durch den Benzthiazolkern, so bleibt die Fähigkeit zur Bildung von Doppelmolekülen in gleicher Weise erhalten, wie aus der nebenstehenden Fig. 7 zu ersehen ist. Ebenso wird diese nicht beeinträchtigt durch Einfügen einer Methylgruppe in das mittlere Kohlenstoffatom der Polymethinkette. (siehe Formelbilder I).

Ein drittes Band, das einer höhermolekularen Form zukommt, tritt bei diesen Farbstoffen nicht so deutlich auf.

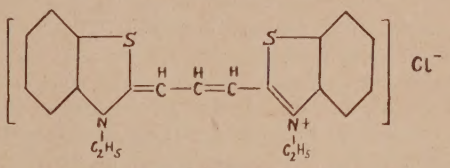
Es muß noch bemerkt werden, daß auch bei den größten Verdünnungen in Wasser oder auch in alkoholischer Lösung das zweite Band nicht völlig verschwindet, trotzdem man kaun annehmen kann, daß hier noch Doppelmoleküle vorliegen. Dies hängt vermutlich damit zusammen, daß das 2. Band wie wohl auch das 3. einem verbotenen Elektronensprung zugehört, der durch die Doppelmolekülbildung wahrscheinlicher wird. Hierüber wiid an anderer Stelle berichtet.

Ersetzt man den Chinolinring durch den Indolring, so müssen bereits außerordentlich große Konzentrationen angewandt werden, um eine Veränderung der Höhe des zweiten Bandes gegenüber dem ersten Band zu erreichen (siehe Formelbilder I).

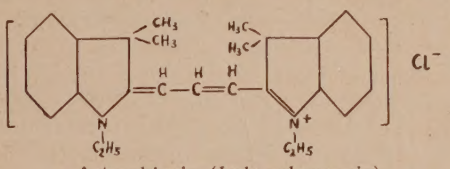
Zu den Messungen ist zu bemerken, daß bei den hohen Konzentrationen Schichtdicken von weniger als 1 μ verwendet werden müssen, deren Bestimmung nicht genügend genau erfolgen kann, so daß in den gezeichneten Kurven wohl die Relativhöhen der Banden, nicht aber die Absolthöhen als richtig anzusehen sind.



Pinacyanol (Chinocarbocyanin)



Carbothiocyanin (Benzthiocarbocyanin)



Astraphloxin (Indocarbocyanin)
Formelbild I

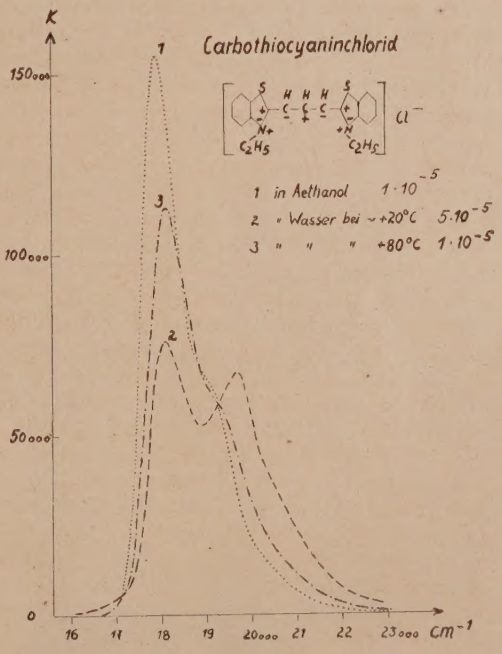


Fig. 7

Die Erscheinungen am Pseudo-Isocyanin und seinen Derivaten, bearbeitet von L. Kandler, A. Mareis, A. Henrici, und O. Stoll.

Beim Pinacyanol ist die Polymerisation zu Doppelmolekülen bei einer Konzentration von ca. $4 \cdot 10^{-6}$ schon deutlich, zu dem höheren Polymerisat bei $5 \cdot 10^{-5}$. Verkürzt man die Polymethinkette um eine Vinylengruppe und geht damit zum Pseudo-Isocyanin[6]) über (s. Formelbild II, Fig. 15, 1), so beginnt die Polymerisation zu Doppelmolekülen (s. Fig. 6) bei $1 \cdot 10^{-4}$, bei einer Konzentration von $7 \cdot 10^{-3}$ tritt sehr plötzlich auch hier ein drittes Band auf, das aber 1. langwelliger liegt, 2. außergewöhnlich schmal ist (Halbwertsbreite ca. 140 cm^{-1}) und außerdem eine starke Fluoreszenz verursacht, die genau an der gleichen Stelle wie die Absorption liegt und sich als eine echte Resonanz-Fluoreszenz im kondensierten Zustand herausstellt, wie die Fig. 18 zeigt. Fig. 8

[6]) Über die erstmalige Synthese dieses Farbstoffs siehe O. Fischer und G. Scheibe, J. prakt. Chem. **100**, 86 (1920); G. Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 786 (1921).

zeigt eine Übersicht über die Konzentrationsabhängigkeit der Absorption des Pseudo-Isocyanins. Die Feststellung des Polymerisationsgrades der dieser neuen Bande zugrunde liegenden Moleküle konnte nicht auf dem oben angedeuteten Wege genügend genau durchgeführt werden, da man nicht sagen kann, wann alle Moleküle im polymerisierten Zustand vorliegen. Wir haben deswegen zur näherungsweisen Bestimmung einen anderen Weg gewählt:

Bei Temperaturerhöhung verschwindet das sehr intensive und leicht zu messende Band innerhalb eines sehr kleinen Temperaturintervalls (siehe Fig. 9). Die übrigbleibende konstante Extinktion gehört nicht zu den gelösten polymerisierten Molekülen, sondern zu adsorbierten polymeren Molekülen, wie weiter unten noch gezeigt wird. Aus der ungeheuer großen Temperaturabhängigkeit der Extinktion des Polymerisationsbandes folgt schon eine große Wärmetönung dieser Reaktion. Diese läßt sich auf einem Näherungsweg folgendermaßen bestimmen. Es ist

$$x \cdot \ln c_A - \ln c_P = -\frac{Q}{RT} + \text{const.}$$

In der Nähe von $c_P = 0$ kann $x \cdot \ln c_A$ nahezu als konstant angesehen werden und damit in die Konstante übernommen werden. Ebenso kann man den Faktor zur Umrechnung der Extinktion ε des Polymerisats in die Konzentration c_P in diese Konstante hereinnehmen. Man erhält so die Formel $\ln \varepsilon = \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} - C'$. In der Nähe des Verschwindens des Polymerisationsbandes gibt also die Neigung der Kurve, die man beim Auftragen von $\ln \varepsilon$ gegen $\frac{1}{T}$ erhält, direkt $\frac{Q}{R}$. Das Q, aus verschiedenen Konzentrationen berechnet, schwankt zwischen 700 und 1200 kcal (s. Fig. 10). Man erhält also die Größenordnung von im Mittel 1000 kcal. Nimmt man nun für die Polymerisation von je zwei Molekülen als Wärmetönung ca. 2 bis 7 kcal an, wie sie auch bei anderen nebenvalenz-

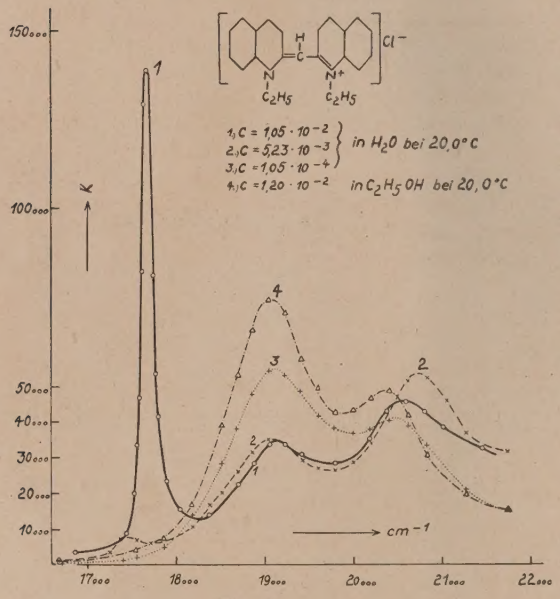


Fig. 8

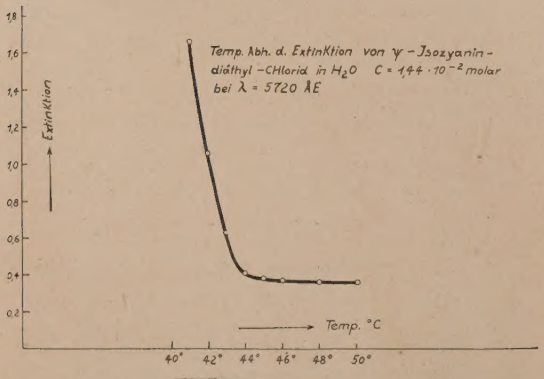


Fig. 9

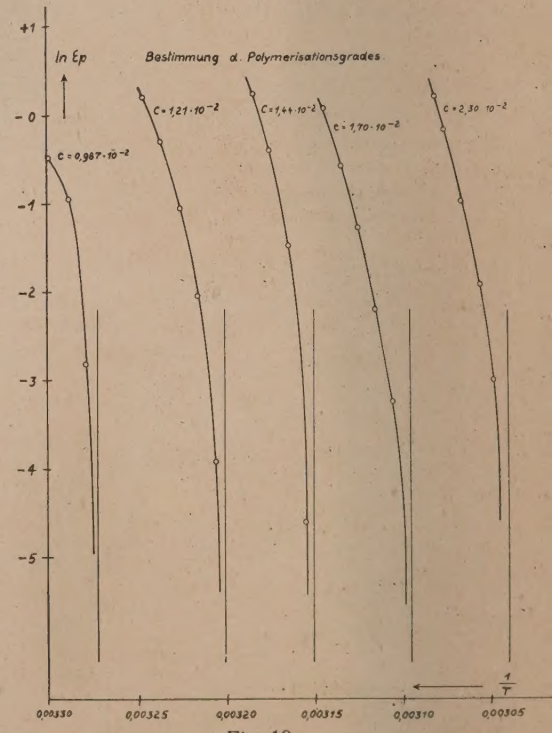


Fig. 10

artigen Bindungen gefunden wird[7]), so würde man für die Zahl der Moleküle im Polymerisat ca. 500—150 erhalten. Nimmt man die Neigung der ε-Kurve in der Nähe des Verschwindens des Polymerisationsbandes bei zwei verschiedenen Konzentrationen, so läßt sich der Polymerisationsgrad auch direkt errechnen[8]). Bei höheren Konzentrationen rückt der Temperaturpunkt des Verschwindens der Polymerisationsbande immer höher. Die Berechnung der Zahl der polymerisierten Moleküle fällt bei den 5 in der Figur angegebenen Konzentrationen mit steigender Temperatur von ca. 180 auf ca. 100. Das Verfahren ergibt seiner Anlage nach lediglich eine untere Grenze des Polymerisationsgrades und auch nur für verschwindende Konzentrationen des Polymerisats. Bei höheren Konzentrationen können die Moleküle erheblich größer sein. Es ist bemerkenswert, daß das Absorptionsband des Polymerisats bei den kleinsten und höchsten Konzentrationen im allgemeinen die gleiche Halbwertsbreite aufweist, die also von einer gewissen Grenze an offenbar nicht mehr von der Größe der polymerisierten Moleküle abhängt.

Fragt man nun nach dem Mechanismus der Polymerisation, so wäre 1. zu denken an das Einsetzen einer Kristallisation des Farbstoffes, die aus irgendwelchen Gründen nur zu Kristalliten von kolloider Größe führt. Man erreicht, gleichgültig ob man von höherer oder tieferer Temperatur oder Konzentration ausgeht, bei der gleichen Temperatur oder Konzentration immer genau die gleichen Werte der Extinktion des Polymerisationsbandes, ferner der Leitfähigkeit der Lösung (s. Fig. 11) und auch der Viskosität (s. Fig. 12). Bei der Viskosität ist die Empfindlichkeit besonders groß und, wie man sieht, liegen die Punkte bei aufsteigender und absteigender Temperatur völlig auf der gleichen Kurve. Das Auftreten der hohen Viskosität ist ebenfalls ein Beweis für das Vorliegen hochpolymerer Gebilde. Während bei 20° Lösungen von $0{,}6 \cdot 10^{-2}$ molar des Pseudo-Isocyanin N, N'-Diäthylchlorids noch keine merkliche Zunahme der Viskosität zeigen, steigt diese mit dem Auftreten der Polymerisation so, daß Lösungen von $1 \cdot 10^{-2}$ bei 20° bereits zu einer steifen Gallerte erstarren. Diese Lösungen zeigen auch Thixotropie, d. h. beim Schütteln können sie weitgehend verflüssigt werden und

[7]) Literatur siehe Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte (Stuttgart 1937).

[8]) Über dieses Verfahren wird ausführlich an anderer Stelle berichtet werden; siehe Diss. L. Kandler (München 1937).

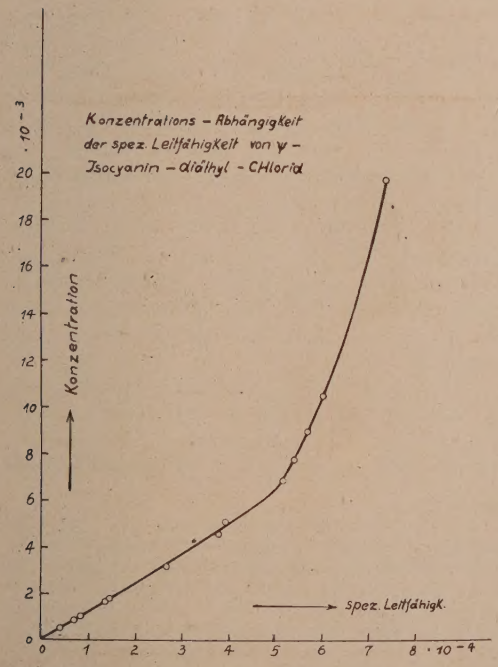


Fig. 11

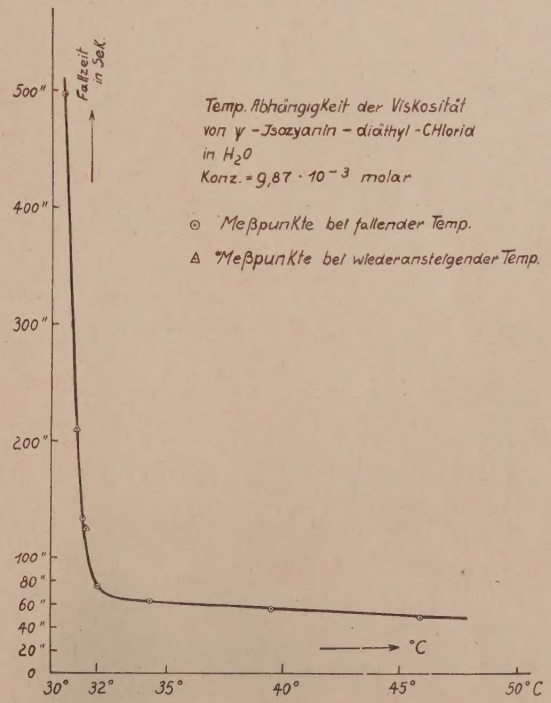

Fallzeit in Sek.
Temp. Abhängigkeit der Viskosität
von γ – Isocyanin – diäthyl – CHlorid
in H_2O
Konz. = 9,87 · 10 – 3 molar
⊙ Meßpunkte bei fallender Temp.
△ Meßpunkte bei wiederansteigender Temp.
°C

Fig. 12

erstarren nach kurzem Stehen wieder. Eine Änderung der Absorption konnte hierbei bisher nicht festgestellt werden.

Man hat es also mit einem immer wieder von beiden Seiten erreichbaren Gleichgewicht zu tun; das würde aber noch nicht gegen die oben erwähnte Auffassung einer verhinderten Kristallisation sprechen. Untersucht man die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration, so findet man beim Auftreten der Polymerisation einen Knick unter Geringerwerden der Leitfähigkeit, dagegen nicht ein Konstantwerden der Leitfähigkeit (Fig. 11). Würden die Moleküle in undissoziierter Form in einem Kristallverband aufgenommen, so müßte, auch wenn diese Kriställchen in kolloider Lösung bleiben, die Leitfähigkeit konstant werden. Auch das Verhalten des Verteilungskoeffizienten spricht für eine Polymerisation und nicht eine verhinderte Kristallisation (Fig. 14). Einen endgültigen Beweis für die Auffassung, daß ebenso wie beim Pinazyanol die positiven Farbstoffionen polymerisieren und die negativen mehr oder weniger beweglich bleiben, jedenfalls nicht in einen Kristallverband aufgenommen werden, konnten wir durch die Variation der Anionen einerseits und der Farbstoffkationen anderseits und die Messung der Konzentrations-Temperaturabhängigkeit des Verschwindepunktes des Polymerisationsbandes erbringen. Trägt man die Logarithmen der Konzentrationen von Farbstofflösungen gegen den reziproken Wert der Temperatur auf, bei der die Polymerisation verschwindet (Fig. 13), so erhält man eine stetige Linie, die sehr deutlich durchgebogen ist, und zwar liegen auf der Linie des Pseudo - Isocyanin - N, N' - Diäthylchlorids auch die Punkte des Fluorids und des Sulfats des gleichen Farbstoffs. Das wäre völlig unverständlich, wenn die Anionen mit in ein Kristallgitter eingebaut würden[9]). Variieren wir aber das Kation, indem wir z. B. bloß das Äthyl an einem oder beiden Stickstoffatomen durch Methyl ersetzen, so werden, wie aus der Zeichnung zu ersehen ist, die Konzentrationspunkte des Verschwindens der Polymerisationsbande in völlig andere Temperaturgebiete verlegt. Ersetzt man einen Chinolinring durch den Benzselenazolring, so ist der Effekt noch wesentlich größer.

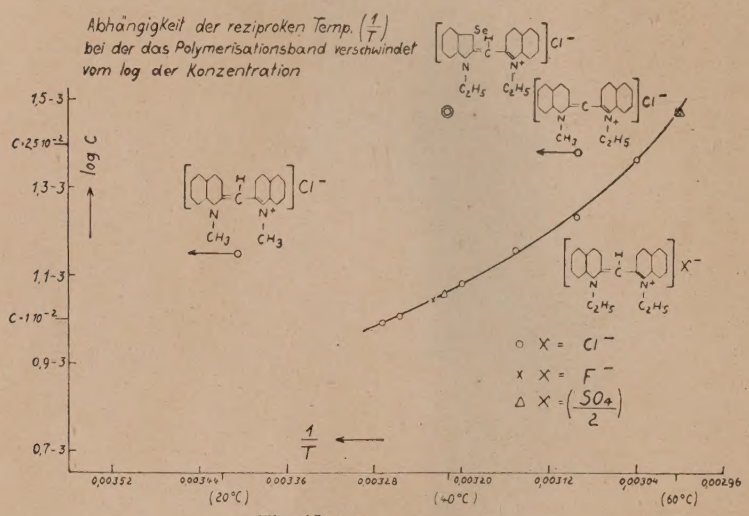


Fig. 13

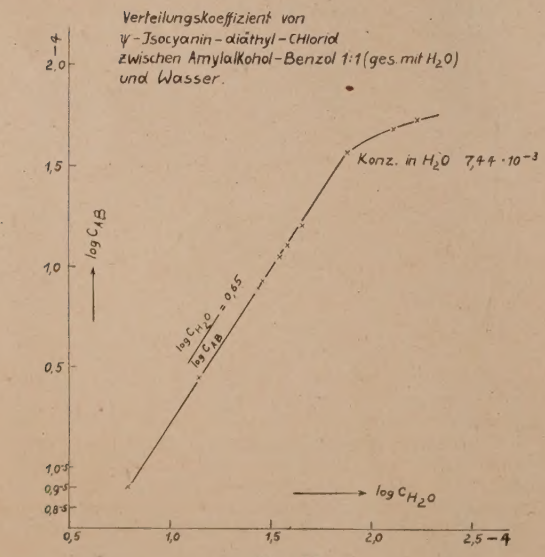


Fig. 14

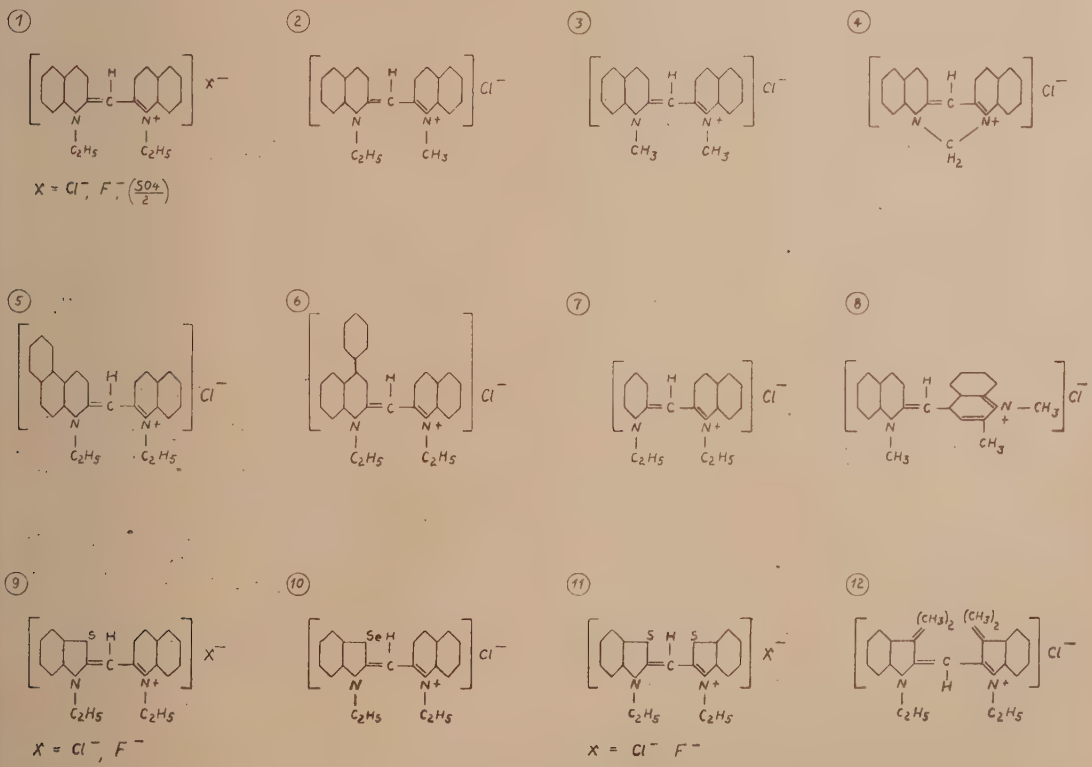
Eine weitere wichtige Beobachtung kann man bei Variation der Alkyle am Stickstoff machen. Während das N, N'-Diäthylderivat des Farbstoffs, falls derselbe völlig rein ist, absolut stabile kolloide

[9]) Die Farbstoffkonzentrationen sind bei allen angegebenen Zahlen aus den Molekülen inkl. Kristallalkoholen berechnet. Auf die Rolle des Kristallwassers und Kristallalkohols, die bei den Farbstoffen eine sehr wesentliche ist, kommen wir in einer gesonderten Arbeit noch ausführlich zu sprechen. Die Pfeile in Fig. 13 bedeuten, daß der Polymerisationspunkt tiefer als der angegebene Punkt liegt, aber nicht gemessen wurde.

Lösungen ergibt (die Lösungen haben sich bisher über 1 Jahr ohne jede Veränderung gehalten), ist das nicht mehr der Fall beim N, N'-Dimethylderivat. Es müssen erheblich höhere Konzentrationen genommen werden, um die Polymerisation zu erzwingen, und diese Lösungen sind dann nur wenige Minuten bis Stunden als kolloide Lösungen haltbar. Es setzt spontan Kristallisation unter Verschwinden des Polymerisationsbandes und der hohen Viskosität der Lösung ein[10]).

Alle diese Erscheinungen stimmen auch hier zu dem Bilde, das wir uns beim Pinacyanol entworfen haben. Die Polymerisation setzt in den Kohlenwasserstoffresten des Farbstoffs ein. Die negativen Ionen bleiben beweglich. Da die langen Riesenmoleküle des Pseudoisocyaninpolymerisats sich gegenseitig verketten und sehr viel Lösungsmittel immobilisieren (siehe Gelatinierung), werden die negativen Ionen in ihrer Beweglichkeit behindert, wie der Verlauf der Konzentrationsleitfähigkeitskurve im gelatinierten Zustand anzeigt, der eine geringere Steigung aufweist, als wenn die Chlorionen völlig frei beweglich wären.

Zur Kristallisation müssen die Moleküle eine andere Lage einnehmen, und diese ist bei dem N, N'-Diäthylderivat ohne Mithilfe anderer Lösungsmittel als Wasser für die Moleküle äußerst schwer zu erreichen. Zusatz von organischen Lösungsmitteln wie Alkohol oder von Salzen erleichtert die Kristallisation. Beim N, N'-Dimethylderivat sind die sterischen Verhältnisse für die Kristallisation günstiger. Wir haben also folgenden Vorgang. Die einzelnen Kationen des Farbstoffs lagern sich zunächst zu Doppel-



Formelbild II (Fig. 15)

[10]) Man kann hier wie auch bei den Farbstoffen der Pinacyanolreihe die Polymerisation auch bei kleiner Konzentration durch Zusatz von NaCl-Lösungen erzwingen, wie wir schon in den ersten Arbeiten zeigten. Dieser Zustand ist aber dann nicht stabil und geht in den kristallinen über. Diese letztere Erscheinung wurde auch von E. E. Jelley, Nature **138**, 1009 (1936); **139**, 631 (1937) beobachtet, aber falsch gedeutet. Nach ihm soll das neue Absorptions- und Fluoreszenzband charakteristisch sein für Elektronensprünge von einzelnen undissoziierten Molekülen und ihren faserigen Zuständen. Wir haben zweifelsfrei gezeigt, daß die Erscheinung auf der reversiblen Polymerisation der positiven Farbstoffionen beruht.

molekülen zusammen (Fig. 6) und bilden mit den Einzelmolekülen ein Gleichgewicht. Ein weiteres Gleichgewicht besteht zwischen den Doppelmolekülen und den hochpolymeren Farbstoffkationen, und diese können schließlich unter Änderung ihres inneren Aufbaues in Kristalle übergehen. Die Hemmung für diesen Übergang ist konstitutiv in den Einzelmolekülen begründet.

Wir haben nun weiterhin durch Variation des Farbstoffkations festzustellen versucht, woran die Fähigkeit zur Bildung der hochpolymeren Moleküle unter Auftreten des neuen schmalen langwelligen Bandes liegt. Hierbei müssen nach den obigen Erfahrungen von vornherein möglichst leicht lösliche Salze genommen werden[11]). Auf der nebenstehenden Tafel der Formeln der Farbstoffe sind zur Polymerisation befähigt die Nummern 1, 2, 3, 5 und 10. Ersatz eines Chinolinrings durch den Pyridinring (Nr. 7) hebt die Polymerisationsfähigkeit auf, ohne daß die Fähigkeit zur Bildung der Doppelmoleküle verschwindet. Das gleiche gilt bei Ersatz eines Chinolinrings durch den Benzthiazolring (Nr. 6). Ebenso verhält sich ein Farbstoff, der in 4-Stellung einen Benzolring trägt (Nr. 6). Farbstoffe, die auf beiden Seiten Benzthiazolringe oder den Indolring tragen (Nr. 11 und 12), sind ebenfalls nicht zur Bildung von Hochpolymeren befähigt. Auch der Ort der Verknüpfung der Chinolinringe durch den Methinkohlenstoff spielt eine erhebliche Rolle. Das Isocyanin (Formel 8) verhält sich sehr ähnlich dem Pinocyanol, d. h. es zeigt Neigung zu Doppelmolekülen und bei höherer Konzentration zu einem Polymerisat höherer Ordnung mit kurzwelliger liegender Bande (s. Fig. 16).

Sehr interessant ist das Verhalten des Farbstoffs der Formel 4 (aus der Reihe des Chinolinrots[12]). Die Schließung eines 6-Rings über die beiden Stickstoffatome durch Einfügen einer Methylengruppe statt der beiden Alkyle scheint nicht nur die Bildung der hochpolymeren Form, sondern auch die der Doppelmoleküle weitgehend zu unterdrücken (Fig. 17).

Die Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Polymerisationsfähigkeit und Konstitution werden nach verschiedenen Richtungen noch erweitert, und es wird darüber, wie auch über die Herstellungsmethoden der Farbstoffe an anderer Stelle berichtet werden.

[11]) Bleibt die Löslichkeit unterhalb des Polymerisationspunktes, so kann man, wie z. B. bei den Jodiden, durch Abschrecken heißgesättigter Lösungen zwar vorübergehend das Polymerisationsband erhalten, es setzt aber dann Kristallisation ein.

[12]) Literatur siehe G. Scheibe und W. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 502 (1926).

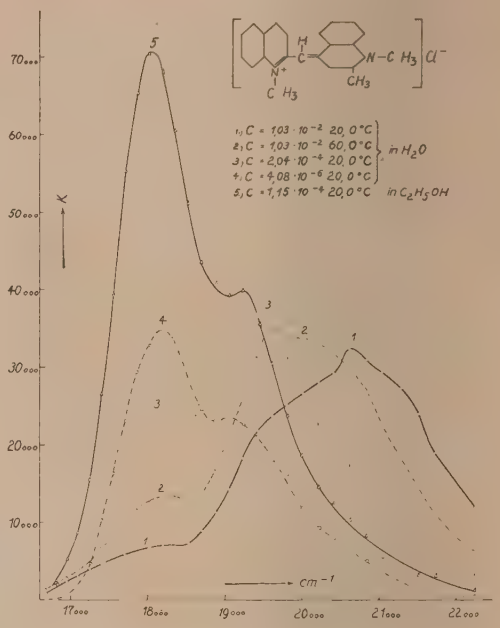


Fig. 16

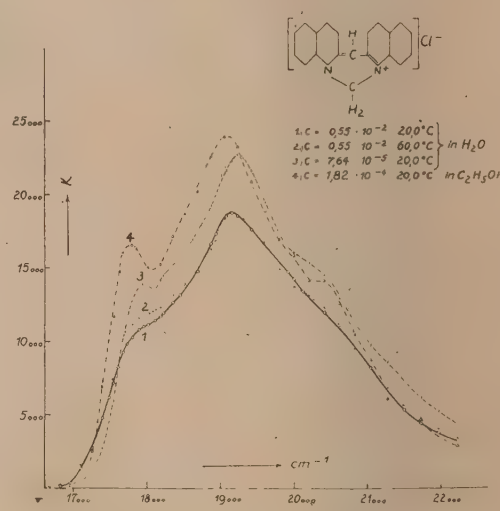


Fig. 17

Über die Entstehung des neuen Absorptionsbandes und über das Wesen der zwischenmolekularen Bindung im Polymerisat.

Die für einen organischen Farbstoff außergewöhnlich kleine Breite des Absorptionsbandes weist darauf hin, daß der Elektronensprung sehr geschützt liegt. Die Tatsache, daß nur eine schmale Bande auftritt, zeigt, daß durch diesen

Elektronensprung nicht mehrere Schwingungsquanten angeregt werden, denn in diesem letzteren Falle müßten mehrere solche Bande oder eine breite beobachtet werden[13]). Daß tatsächlich das eingestrahlte Lichtquant nicht teilweise zur Anregung von Schwingungsenergie verbraucht wird, geht daraus hervor, daß es ohne merkbare Wellenlängenänderung wieder ausgestrahlt werden kann. Wie die beistehende Fluoreszenzaufnahme zeigt, ist die Wellenlänge des ausgestrahlten Lichtes keineswegs langwelliger als die des eingestrahlten; lediglich ist sie etwas nach langen und kurzen Wellen verbreitert, was auf eine geringe Koppelung mit der Wärmebewegung der umgebenden Moleküle hinweist. Auf der untenstehenden Figur sind die drei Quecksilberlinien

Fig. 18

5461, 5770 AE und 5790 AE mit einer Hartmann'schen Stufenblende als Vergleichsspektrum aufgenommen. Mit einem Monochromator wurde dann die Wellenlänge 5740 AE auf die Vorderseite einer mit polymerisiertem Farbstoff gefüllten Quarzküvette eingestrahlt, und zwar so, daß das reflektierte Licht nicht in den Spalt des Spektrographen gelangen konnte. Wie man sieht, erscheint dann im Fluoreszenzlicht nur die eingestrahlte Wellenlänge. Legt man die eingestrahlte Wellenlänge nur wenig langwelliger oder kurzwelliger, so erscheint die Fluoreszenz nicht mehr, mit der Einschränkung, daß bei kurzwelligerer Einstrahlung noch eine Spur der Fluoreszenz mit dem Auge festzustellen ist. Ob diese Energieübertragung durch die normalen Absorptionsbanden des Pseudo-Isocyanins vermittelt wird, soll noch untersucht werden.

Unsere Auffassung, daß einerseits die Polymerisation durch die *p*-Elektronenwolken der aromatischen Ringe zusammen mit der konjugierten Kette der Farbstoffe hervorgerufen wird und daß anderseits diese gleichen Elektronen die Lichtabsorption bedingen, kann auch daraus geschlossen werden, daß die Intensität des neuen Absorptionsbandes stark von der Art und Zahl der aromatischen Ringe abhängig ist. Die geringste Intensität hat der Farbstoff 10 mit einem Benzolselenazolring. Das normale Pseudo-Isocyanin hat einen erheblich höheren Extinktionskoeffizienten und einen noch höheren hat der Farbstoff Nr. 5 mit einem β-Naphtochinolinring[14]). Die Lage des Absorptionsbandes ist für diesen ca. 5860 AE.

Je größer mit der Zahl der aromatischen Kerne die *p*-Elektronenwolke wird, um so intensiver wird also das neue Absorptionsband.

Sehr aufschlußreich ist auch das Verhalten des Farbstoffs bei der Adsorption. Schon bei Konzentrationen, in denen die Polymerisation in der Lösung noch nicht bemerkbar ist, tritt an festen Oberflächen ein Absorptionsband genau der gleichen Art auf, das einem Adsorptionsvorgang, verbunden mit dem Polymerisationsvorgang seine Entstehung verdankt. Bewiesen wird diese Auffassung dadurch, daß 1. die Lage des Bandes mit der Natur der adsorbierenden Oberfläche in charakteristischer Weise sich ändert. Wie die Tabelle II zeigt, ist die Lage an Glas, Quarz, Gips, Glimmer um gut meßbare Beträge verschieden. 2. Ist die Intensität des Bandes einer polymeren Adsorption sehr weitgehend unabhängig von der Konzentration im Gegensatz zur reinen Polymerisation in Lösung. Die nebenstehende Fig. 19 zeigt das Polymerisations- und das polymere Adsorptionsband nebeneinander an Glimmer. Um immer reproduzierbare Verhältnisse zu haben, wurden stets zwei frisch gespaltene Kristallplatten, zwischen die die Lösung gepreßt wurde, verwendet. Wir fassen dieses Verhalten so auf, daß die Ionen oder Dipole der Kristalloberfläche die geladenen Teile der Farbstoffe festhalten und dann die Polymerisation an den Kohlenwasserstoffresten einsetzen kann. Im Einklang damit steht die Beobachtung, daß an festen Oberflächen ohne Ionen oder Dipole, z. B. am Polystyrol, eine solche polymere Adsorption nicht beobachtet wird. Hier werden die Kohlenwasserstoffreste adsorbiert und damit eine An-

[13]) Die Halbwertsbreite normaler Farbstoffbanden ist mindestens 800 cm^{-1}, während das Polymerisationsband ca. 140 cm^{-1} Halbwertsbreite hat.

[14]) Die Zahlen, die auf den Absorptionskurven erscheinen, können aus zwei Gründen nicht als in ihrer absoluten Größe richtig gelten (die innerhalb einer Absorptionskurve aufgeführten Zahlen sind relativ zueinander richtig). 1. Müssen Schichtdicken von der Größenordnung 1 μ verwendet werden. Die verwendeten Küvettenplatten erleiden bei der hohen Viskosität des Farbstoffs merkliche Verbiegungen, und Messungen der Schichtdicke nach Einfüllung des Farbstoffs wurden bisher noch nicht ausgeführt. 2. Läßt sich bisher noch nicht mit genügender Genauigkeit sagen, welcher Bruchteil des eingewogenen Farbstoffs in das Polymerisat übergegangen ist.

Tabelle II.

a) Abhängigkeit der Lage und Höhe des Bandes vom adsorbierenden Material beim Pseudoisocyanin-N,N'-diäthylchlorid:

Material	Lage in AE	Extinktion
Glas	5730	0,3
Quarz krist.	5770	0,3
Gips gespalten	5720	0,6
Glimmer gespalten	5790	0,4
Flußspat gespalten	—	0,0
Polystyrol	—	0,0

b) Abhängigkeit der Höhe des Bandes von der Konzentration bei der Adsorption von Pseudoisocyanin-N,N'-diäthylchlorid an Glimmer:

Konzentration	Extinktion
$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,42
$7{,}7 \cdot 10^{-3}$	0,43
$4{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,43
$0{,}9 \cdot 10^{-3}$	0,38
$0{,}3 \cdot 10^{-3}$	0,30
$0{,}2 \cdot 10^{-3}$	0,17
$0{,}8 \cdot 10^{-4}$	0,00

c) Abhängigkeit der Höhe des Bandes von der Konzentration bei der Adsorption von Pseudoisocyanin-N,N'-dimethylchlorid an Glimmer:

$0{,}6 \cdot 10^{-2}$	0,26
$0{,}2 \cdot 10^{-2}$	0,26
$0{,}8 \cdot 10^{-3}$	0,23
$0{,}4 \cdot 10^{-3}$	0,04

d) Abhängigkeit der Höhe des Bandes von der Konzentration bei der Adsorption von Pseudoisocyanin-N,N'-diäthylchlorid an Gips:

$0{,}51 \cdot 10^{-2}$	0,56
$0{,}26 \cdot 10^{-2}$	0,00

lagerung von weiteren Farbstoffmolekülen unmöglich gemacht. Die Erscheinung, daß an frisch gespaltenem Flußspat ebenfalls keine polymere Adsorption zu beobachten ist, erklärt sich dadurch, daß die Spaltflächen auf beiden Seiten mit negativen Fluorionen besetzt sind und daher für die negativen Halogenionen des Farbstoffs eine Anlagerungsmöglichkeit entfällt. Es können wegen der auftretenden Raumladungen überhaupt keine nennenswerten Mengen des Farbstoffs adsorbiert werden.

Warum bei der Adsorption bis zu bestimmten Konzentrationen herab eine Sättigung eintritt und warum diese Sättigung zu einem verschiedenen Extinktionswert bei Glimmer, Quarz und Gips führt, sollen weitere Untersuchungen, die im Gange sind, klären. Die Resonanzfluoreszenz tritt auch bei der polymeren Adsorption ein, und zwar ebenso verschoben wie die Lichtabsorption.

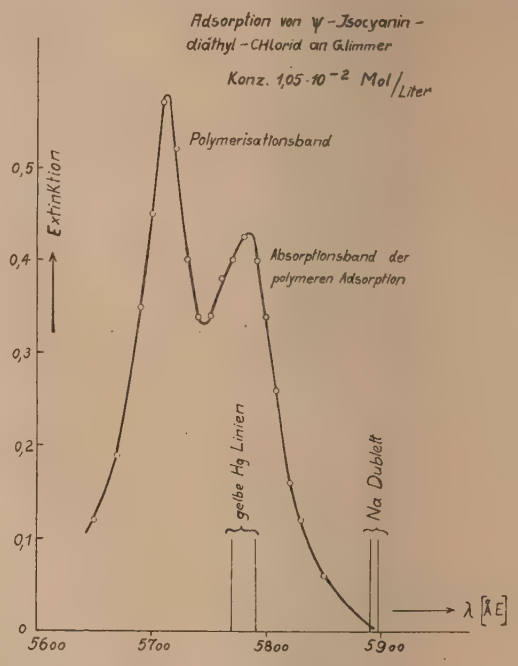


Fig. 19

Was nun die Zahl der am Absorptionsvorgang beteiligten Elektronen anlangt, so muß zunächst festgestellt werden, daß der Extinktionskoeffizient errechnet wurde unter Einsetzen des Molekulargewichts der einfachen Formel des Farbstoffs. Weiterhin ist das Flächenintegral der Absorptionsbande von einer Größenordnung, die der Beteiligung von mindestens 1—2 Elektronen pro Farbstoffmolekül entspricht. D. h. also, entweder die Übergangswahrscheinlichkeit wird durch den Polymerisationsvorgang nicht wesentlich beeinflußt und in dem Polymerisat können größenordnungsweise ebensoviele Lichtquanten gleichzeitig aufgenommen werden, als Einzelfarbstoffmoleküle das Polymerisat aufbauen, oder es tritt eine ganz ungewöhnliche Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit ein. Für die späteren Überlegungen würde die Wirkung die gleiche sein.

Dieser Befund, der bei einer ganz lockeren Aneinanderreihung von Molekülen selbstverständlich wäre, erhält nun eine grundlegende Bedeutung durch den experimentellen Nachweis, daß die Elektronen der einzelnen Farbstoffmoleküle des Polymerisats nicht mehr unabhängig voneinander sind, sondern zu einer Absorptionseinheit und Fluoreszenzeinheit verschmolzen sind. Den Beweis ergeben Mischungen von polymerisierbaren Farbstoffen, von denen jeder sein polymeres

Absorptionsband an einer anderen Stelle besitzt. Für das Beispiel des normalen Pseudo-Isocyanin-N,N'-Diäthylchlorids und des Farbstoffs, in dem ein Chinolinkern durch den Benzselenazolkern ersetzt wird, ist das optische Verhalten solcher Mischungen auf Figur 20 gezeigt. Bei den Gemischen rückt das Absorptionsband je nach dem Mischungsverhältnis an eine Stelle zwischen den beiden Rein-Farbstoffbanden. Auf keinen Fall lassen sich diese neuen Banden durch geometrische Überlagerung der Banden der Komponenten erklären. Es nimmt sogar die Halbwertsbreite oder auch die Viertelwertsbreite (diese ist hypothesenfreier aus den Kurven zu entnehmen) gleichmäßig von dem schmäleren Band des Farbstoffs I zu dem breiteren des Farbstoffs II zu. Fig. 21 zeigt das Verhalten von Lage, Höhe und Viertelwertsbreite der Gemische. Dieses wichtige Experiment zeigt also, daß eine Kopplung der Elektronen und ein Energieaustausch zwischen den Elektronen der einzelnen Farbstoffmoleküle im Polymerisat stattfindet. Man könnte das so ausdrücken, daß im Riesenmolekül jedes bei der Absorption beteiligte Elektron weiß, welche anderen Moleküle und in welcher Zahl am Aufbau des Polymerisats beteiligt sind. Auch die Fluoreszenz verschiebt sich je nach dem Mischungsverhältnis an bestimmte Stellen im Spektrum[15]).

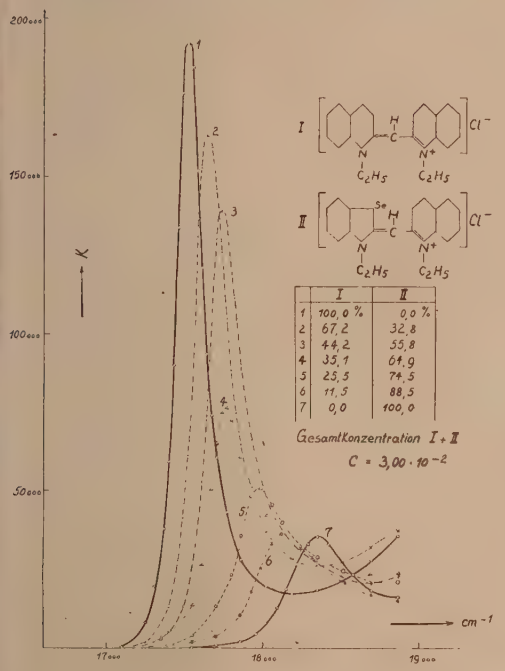


Fig. 20

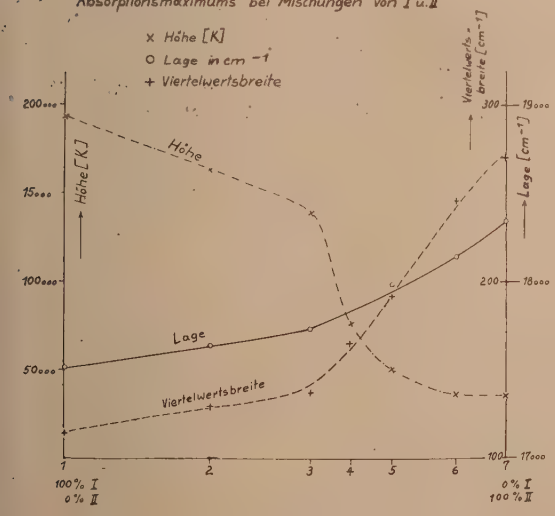


Fig. 21

Die Fluoreszenz kann nun, wie schon an den reinen Farbstoffpolymerisaten festgestellt wurde, durch Stöße ausgelöscht werden. So fluoresziert z. B. das Pseudo-Isocyaninchlorid bei sehr hohen Konzentrationen merklich schwächer, und es fluoresziert das Fluorid des Farbstoffs bei gleichen Konzentrationen viel schwächer als das Sulfat oder Chlorid. Nimmt man noch die Tatsache der Resonanzfluoreszenz, also der Reemission des Lichtes ohne Wellenlängenänderung hinzu, so kommt man zu folgendem Mechanismus der Aufnahme und Abgabe des Lichtes im Polymerisat. 1. Es können gleichzeitig von der Absorptionseinheit eine große Anzahl von Lichtquanten aufgenommen werden. 2. Diese Lichtquanten oder die ihnen entsprechende Energie sind nicht an das aufnehmende Molekül gebunden, sondern können durch das Polymerisat fortgeleitet werden. 3. Sie können also auch von anderen als den aufnehmenden Molekülen entweder durch Fluoreszenz oder durch Stoß zweiter Art wieder abgegeben werden. 4. Es besteht vielleicht die Möglichkeit, daß ein an das Polymerisat in geeigneter Weise angelagertes Fremdmolekül durch diesen Mechanismus der gleichzeitigen Aufnahme mehrerer Quanten und ihrer Fortleitung bzw. der

[15]) Trotzdem es sich nicht um hauptvalenzmäßige Bindung handelt, wurde der Ausdruck „reversible Polymerisation" gewählt, da, wie der Energieaustausch zeigt, die Elektronen der einzelnen Moleküle bis zu einem gewissen Grad gemeinsam werden. Einige Eigenschaften der Polymerisate erinnern auch an die metallische Bindung. Diese Fragen werden an anderer Stelle ausführlich behandelt.

Fortleitung ihrer Energie in sehr rascher Folge mehrere Quanten zugeführt erhält. Hierdurch könnten Anregungszustände sehr kurzer Lebensdauer noch als Reaktionszwischenstufen wirken und so photochemische Reaktionen eintreten, für die die Hubhöhe des eingestrahlten Lichtquants normalerweise nicht ausreichen würde. Wir könnten also hier von einer Summierung von Lichtquanten sprechen, die durch die experimentell wohlbegründeten Eigenschaften unserer Farbstoffpolymerisate denkbar wäre.

Über experimentelle Untersuchungen zur Stützung dieser Hypothese, die im Gange sind, soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Aus kinetischen Assimilationsversuchen von R. Emerson u. K. Arnold[16]) wurde von M. Delbrück, H. Gaffron u. K. Wohl[17]) das Modell einer Assimilationseinheit aufgestellt. Hiernach soll ein Lichtquant, das an irgendeiner Stelle der Einheit (bestehend aus ca. 2500 Chlorophyllmolekülen) absorbiert wird, durch diese flukturieren, mit dem Reduktionsort in Berührung kommen und dort von Kohlensäure oder ihren Umwandlungsprodukten abgefangen werden. Das Bedenken von J. Franck[18]) und K. F. Herzfeld gegen dieses Modell, daß „die Lichtquanten viele Übergänge von einem zum anderen Chlorophyllmolekül nicht verlustlos überstehen können", kann gegen unsere Polymerisate nach ihren Eigenschaften nicht geltend gemacht werden. Das Modell von Gaffron und Wohl gewinnt damit sehr an Wahrscheinlichkeit.

Wie der Gedanke der Quantensummierung auch für die Sensibilisierung photographischer Platten durch Farbstoffe im Rot und Ultrarot verwendet werden kann, ist an anderer Stelle kurz gezeigt worden[19]).

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß bei organischen Farbstoffen in Lösung ein Wettbewerb zwischen lösenden und verkettenden Kräften verschiedener Art vorliegt. Es sind dies in der Hauptsache elektrostatische und Störungseffekte. In wässeriger Lösung verketten die in den konjugierten und aromatischen Gruppen lokalisierten *p*-Elektronenwolken die organischen Reste der Farbstoffionen zu verschiedenartigen Polymerisaten, während die Lösung durch die an den Ionen angelagerten Wassermoleküle besorgt wird. Bei den untersuchten Polymethinfarbstoffen tritt zunächst eine Zusammenlagerung zu Doppelionen ein. Bei höherer Konzentration entstehen z. B. beim Pinacyanol höher molekulare Gebilde. Jede dieser drei einzelnen Stufen besitzt ein charakteristisches Absorptionsband. Bei einigen Farbstoffen der Pseudo-Isocyaninreihe sind die höherpolymeren Moleküle ausgezeichnet durch ein außergewöhnlich schmales Absorptionsband, das eine im kondensierten Zustand bisher nicht beobachtete Resonanz-Fluoreszenz zeigt. Diese Polymerisate bestehen aus mindestens 150 Einzelfarbstoffmolekülen und können sehr viel Lösungsmittel immobilisieren, so daß hohe Viskositäten bis zur Gelatinierung auftreten. Es konnte gezeigt werden, daß im wesentlichen die positiven Farbstoffionen zusammentreten und die negativen Ionen verhältnismäßig beweglich bleiben. Ferner konnte sichergestellt werden, daß es sich um echte Gleichgewichte zwischen Polymerisat und Einzelfarbstoffmolekülen handelt. Es wurde festgestellt, daß die Polymerisation schon bei niedrigeren Konzentrationen an festen Oberflächen erzwungen wird, wobei sowohl Lichtabsorption wie Resonanz-Fluoreszenz dieser polymeren Adsorbate in ihrer Lage und Stärke von der Natur der Oberfläche abhängig sind.

Das Ineinandergreifen der Elektronenwolken verursacht die Bindung im Polymerisat, und zwar so, daß eine Absorptions- und Fluoreszenzeinheit entsteht, wie aus dem Verhalten von Farbstoffgemischen bewiesen wird. Die Polymerisate können eine größere Anzahl von Lichtquanten gleichzeitig aufnehmen. Diese Quanten können zwischen den einzelnen Farbstoffmolekülen des Polymerisats ausgetauscht werden. Die Bedeutung dieser Befunde für den Mechanismus gewisser sensibilisierter photochemischer Reaktionen, z. B. der Assimilation der Kohlensäure wird besprochen.

* * *

Der Forschungsgemeinschaft der deutschen Wissenschaft danken wir für die Gewährung eines Forschungsstipendiums, der I. G. Farbenindustrie Werk Wolfen und ganz besonders der I. G. Farbenindustrie Werk Höchst danken wir für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial.

[16]) R. Emerson u. K. Arnold, J. gen. Physiol. **15**, 391 (1931); **16**, 191 (1932).

[17]) Zusammenfassung siehe K. Wohl, Z. physik. Chem. **37**, 209 (1937).

[18]) J. Franck, J. chem. Physics **5**, 237 (1937).

[19]) G. Scheibe, Naturwiss. **25**, 795 (1937).

Absorption und Zerstreuung des Lichtes in hydrophoben Kolloiden. II.*)

Experimentelle Prüfung der Mie'schen Theorie.

Von Fr. B. Gribnau (Deventer, Holland).

(Eingegangen am 14. Oktober 1937.)

1. Prüfung der Theorie an Goldsolen.

Mie selbst[1]) hat seine Theorie für das System Gold in Wasser durchgeführt und Steubing[2]) hat die Extinktion und Zerstreuung für eine Reihe Goldsole experimentell ermittelt. Die von Steubing untersuchten Sole aber wurden auf sehr verschiedene Weisen hergestellt. Die Verschiedenartigkeit der Herstellung erschwert die Interpretation seiner Ergebnisse sehr, denn die Eigenschaften kolloider Lösungen — speziell das Absorptionsspektrum — stehen mit kleinen Variationen in der Darstellungsweise im engsten Zusammenhang. Überdies macht Steubing selber die Bemerkung, daß nicht alles hinzugesetzte Goldsalz reduziert wurde und also blieb auch ein Teil in molekulardisperser Lösung.

Neuere Messungen an Goldsolen verdanken wir B. Lange[3]) und A. T. Williams[4]); die Untersuchung von Lange ist die wichtigere. Seine Sole wurden nach der von Zsigmondy ausgearbeiteten Methode hergestellt. Bei sechs Solen, deren Teilchengröße von 4 mμ bis ungefähr 160 mμ variierte, wurde die Extinktion gemessen und die experimentell gefundenen Werte stimmen annähernd mit den theoretischen überein. Nur bei sehr hochdispersen Solen sind Abweichungen zu konstatieren; diese müssen wir nach Wo. Ostwald und Lange der Tatsache zuschreiben, daß die optischen Konstanten, die von Hagen und Rubens[5]) für massives Gold bestimmt worden sind, hier nicht mehr zutreffen, sondern im allgemeinen jene optischen Konstanten zu benützen sind, die für dünne Schichten gefunden wurden, deren Dicke mit dem Durchmesser der Teilchen der untersuchten Suspension übereinstimmt. Wo. Ostwald hat in seinem Buch „Licht und Farbe in Kolloiden" zuerst auf diese Möglichkeit hingewiesen (s. S. 74). Nachher kommen wir noch auf diese Frage zurück; zuerst geben wir hier die Übersicht unserer eigenen Messungen an Goldsolen, wobei zur Vergleichung auch die theoretischen Werte erwähnt werden (Tabelle I).

Tabelle I. Gefundene Extinktionskoeffizienten von Goldsolen.

Nr.	2ϱ	$\lambda =$ 4750	5000	5250	5500	6000	6500	7000
1	5	58,1	71,5	73,2	49,9	18,2	8,6	4,8
2	<20	59,3	73,8	72,5	53,7	19,7	8,4	4,1
3	10	44,0	60,1	68,0	49,6	17,6	7,4	4,9
4	18	41,5	55,3	74,0	57,2	22,4	11,0	7,0
5	30	43,7	64,1	85,5	58,0	18,4	8,8	7,4
6	34	45,6	59,1	79,5	65,3	24,0	11,7	7,1
7	40	45,7	63,8	89,1	64,3	24,6	11,9	7,6
8	57	49,4	63,9	95,8	69,2	27,9	16,0	10,9
9	78	46,4	59,8	92,1	99,1	50,4	28,4	19,7
10	106	34,1	43,5	70,0	72,0	60,5	49,0	44,0

In Tabelle II folgen die theoretischen Werte.

Tabelle II. Extinktionskoeffizienten von Goldsolen nach Mie.

2ϱ	$\lambda = 4750$	5000	5250	5500	6000	6500	7000
0	41,5	59,6	69,0	55,5	16,4	7,0	5,0
20	43,0	62,2	76,6	61,6	18,5	8,0	7,0
40	46,0	66,0	86,5	77,7	25,0	11,3	7,5
60	49,0	67,4	88,4	96,1	37,3	16,4	11,0
80	49,0	62,5	81,0	97,0	65,0	27,1	17,0
100	44,0	52,2	66,3	82,2	85,0	44,5	22,5
120	38,0	42,8	51,2	61,0	77,5	58,7	36,5

Die theoretischen Zahlen für die Wellenlänge 7000 Å sind graphisch extrapoliert worden. Die Übereinstimmung der beiden Tabellen ist befriedigend (vgl. Fig. 1).

Untersucht man Suspensionen, die noch weniger dispers sind, so ergibt sich eine abnehmend gute Übereinstimmung, obwohl die Kurven wirklich immer flacher werden, wie die Theorie es fordert. Die weniger gute quantitative Übereinstimmung muß der Tatsache zugeschrieben werden, daß die groben Suspensionen nicht mehr genügend isodispers sind.

In Tabelle I ist Sol 1 ein Au_p-Keimsol nach Zsigmondy; die Sole 3—10 wurden nach der Keimmethode hergestellt. Sol 2 wurde nach Bredig durch elektrische Zerstäubung bereitet; durch Zentrifugieren wurden die groben Teilchen entfernt und es blieb ein fast amikronisches Goldsol übrig.

*) Abhandlung I siehe Fr. B. Gribnau, Kolloid-Z. **77**, 289 (1936).

[1]) G. Mie, Ann. Physik **25**, 377 (1908).

[2]) W. Steubing, Ann. Physik **26**, 329 (1908).

[3]) B. Lange, Z. physik. Chem. **132**, 1 (1928).

[4]) A. T. Williams, J. Chim. physique **29**, 117 (1932).

[5]) Hagen und Rubens, Ann. Physik **8**, 432 (1902).

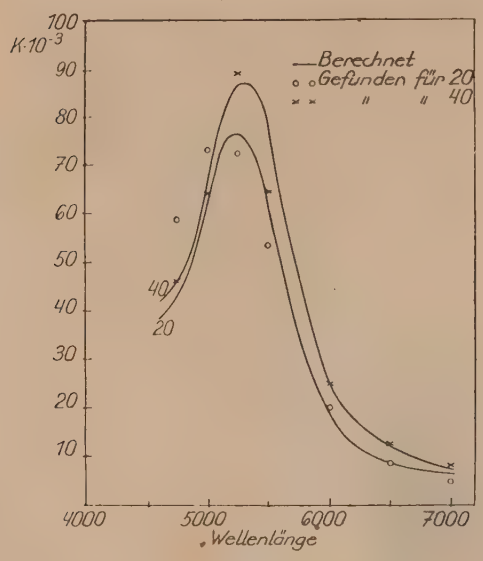


Fig. 1

Aus den Mie'schen Berechnungen kann man die Schlußfolgerung ziehen, daß bei sehr hochdispersen Solen die Lichtabsorption unabhängig von der Teilchengröße ist. Zwischen den theoretischen Extinktionskurven für unendlich kleine Teilchen und denen mit einem Durchmesser von 20 mμ gibt es nur einen sehr kleinen Unterschied. Daraus wäre zu folgern, daß molekulardisperse und kolloiddisperse Goldlösungen fast dasselbe Absorptionsspektrum besitzen müssen. Lange ist der Meinung, daß dies ausgeschlossen ist. Wir müssen aber bemerken, daß eine wahre Lösung von Gold in Wasser nicht realisierbar ist; die Farbe des Au-Ions oder des $AuCl_4$-Ions sagt uns über den in Rede stehenden Gegenstand nichts. Den höchsten Dispersionsgrad bei Goldsolen ohne Schutzkolloid bekommt man durch Reduktion mit Phosphor; diese Sole sind immer noch hellrot bis gelbrot gefärbt.

Die Abweichungen, die bei kleinen Teilchen gefunden werden, versucht Lange mit Hilfe der Untersuchungen von Pogany und Lauch[6]) über die Änderung der optischen Konstanten bei sehr dünnen Metallspiegeln zu erklären. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß die optischen Konstanten eine Funktion der Schichtdicke sind; erst bei einer bestimmten Schichtdicke stimmen die gefundenen Werte mit denen des massiven Metalls überein. Die dünnen Schichten wurden durch kathodische Zerstäubung hergestellt. Mit dem von ihm gefundenen komplexen Brechungsindex dünner Au-Schichten hat Pogany[6]) nach den Mie'schen Formeln die Extinktionskoeffizienten von Solen mit entsprechend kleinen Teilchen berechnet.

Er kommt zum Ergebnis, daß bei Teilchen kleiner als ungefähr 20 mμ eine Erhöhung des Dispersionsgrades merkliche Änderungen der Lichtabsorption mit sich bringt, und zwar derartige, daß für kleinere Teilchen die Kurven immer flacher werden (vgl. Tabelle III).

Tabelle III. Extinktionskoeffizienten für hochdisperse Goldsole nach Pogany.

2 ϱ	λ = 4500	5000	6000	7000
1,0	—	16,6	13,0	—
1,5	16,2	31,4	31,4	27,1
3,4	35,0	44,8	44,8	14,5
9,2	44,8	58,9	58,9	12,7
12,0	46,9	67,5	67,5	6,7
23,1	52,9	62,4	62,4	10,6

Bei Vergleichung der Tabelle III mit den zwei vorhergehenden kommt man zur Schlußfolgerung, daß die experimentell gefundenen Werte viel besser mit den Mie'schen als mit denen von Pogany übereinstimmen. Auch die eigenen Experimente von Lange an Goldsolen mit Teilchen (2 ϱ) von 4 mμ, 7 mμ und 23 mμ berechtigen zu dieser Schlußfolgerung. Unserer Ansicht nach trifft die Voraussetzung von Lange und Pogany, daß man bei sehr hochdispersen Solen die optischen Konstanten des massiven Stoffes nicht mehr anwenden könnte, nicht zu.

Bei Messung dünner Metallschichten können leicht Komplikationen auftreten. So wurde von Veenemans[8]) festgestellt, daß sehr wenig Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der optischen Konstanten von Metallen besteht, sogar gleiche Methoden lieferten bei verschiedenen Beobachtern verschiedene Resultate. Auch die Ergebnisse eines und desselben Beobachters zeigen große Abweichungen; so fand Lauch[9]) z. B. für Silber bei einer Wellenlänge von 5640 Å Werte für n zwischen 0,135 und 0,818; für k zwischen 1,69 und 3,15. Es liegt auf der Hand anzunehmen, daß die untersuchten dünnen Metallspiegel nicht homogen sind. Bei einer ultramikroskopischen Untersuchung stellte es sich heraus, daß sowohl zerstäubte wie im Vakuum aufgedämpfte Schich-

[6]) Pogany und Lauch, Ann. Physik **49**, 531 (1916); **74**, 55 (1924).

[7]) Pogany, siehe B. Lange, Z. physik. Chem. **132**, 1 (1928).

[8]) C. Veenemans, Diss. (Utrecht 1932).

[9]) K. Lauch, Ann. Physik **74**, 55 (1924).

ten eine diskrete Struktur aufweisen, d. h. daß das Metall nicht homogen auf der Glasplatte verteilt ist, sondern aus einer großen Anzahl getrennter Partikel besteht. Im Ultramikroskop bekommt man den Eindruck eines „zweidimensionalen Kolloids" ohne Brown'sche Bewegung. Die optischen Parameter an derartigen Schichten, unter der nicht zutreffenden Voraussetzung einer homogenen Verteilung bestimmt, sind also Größen, deren Bedeutung schwer zu durchschauen ist, weil auf Zahl und Größe der Metallpartikel Rücksicht genommen werden muß. Außerdem hat in diesem Fall die Schichtdickebestimmung keinen Sinn mehr. Von Falkenhagen[10]) wurde eine Theorie aufgestellt, die durch unsere Beobachtung bestätigt wird. Er machte die Voraussetzung, daß beim Zerstäuben — eventuell bei dem chemisch-Niederschlagen — eines Metalles sich nicht sofort eine zusammenhängende Metallbedeckung bildet, sondern in erster Instanz sich sehr feine diskrete Metallpartikelchen abscheiden in Gestalt einer kolloiden Lösung. Die Dicke dieser Schicht hängt mit den Eigenschaften der Glasoberfläche zusammen und ändert sich anfänglich nicht, nur der Metallgehalt der Schicht nimmt zu. Hat dieser einen bestimmten Wert erreicht, dann hat sich eine zusammenhängende Metallschicht gebildet und es fängt die zweite Phase an. Dreisch und Rütten[11]) haben Durchlässigkeitskurven von dünnen, zerstäubten Au- und Ag-Schichten ermittelt und dabei stellte sich heraus, daß ihr Verlauf große Ähnlichkeit mit der Durchlässigkeit des kolloiden Metalls aufwies. Auch von A. T. Williams[12]) wurde eine solche Übereinstimmung für Silber gefunden. Wir müssen aber bemerken, daß dieser Übereinstimmung kein zu großer Wert beigemessen werden kann; wenn die Teilchengröße nicht berücksichtigt wird, muß man vorsichtig sein, Schlußfolgerungen zu ziehen. Denn die Durchlässigkeit einer kolloiden Metallösung ist nicht definiert, wenn die Größe, die Form und die Anzahl der Teilchen nicht bekannt sind.

Wir wollen noch auf die folgende Schwierigkeit hinweisen. Nimmt man an, daß die Mie'sche Theorie die Tatsachen genau beschreibt, so muß ein blaues Goldsol immer größere Teilchen als ein rotes enthalten. Das Experiment jedoch zeigt, daß man ein blaues Sol herstellen kann, das eine höhere Dispersität als ein rotes Sol hat. (Vgl. hierzu: Zsigmondy-Thiessen, Das kolloide Gold. Kap. 24 u. 28. Leipzig 1925.) Das wäre also im Widerspruch mit der Mie'schen Theorie. Wir haben folgendes Experiment angestellt: Es wurden drei Goldsole A, B und C mit der gleichen Menge Keimflüssigkeit und gleicher Goldkonzentration hergestellt, nur mit dem Unterschied, daß für A Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel, für B Hydroxylaminchlorhydrat und für C Wasserstoffsuperoxyd benützt wurde. So erhielten wir drei verschiedene Sole.

	Au_p-Keimsol	$AuCl_3$-Lösung (2 g/L.)	Reduktionsmittel
A	100 ccm	3 ccm	N_2H_4
B	100 ccm	3 ccm	$NH_2OH \cdot HCl$
C	100 ccm	3 ccm	H_2O_2

Die drei zur Herstellung benützten Kolben wurden kräftig geschüttelt und aufgekocht; dann wurde einem jeden soviel Wasser hinzugefügt, daß die drei Kolben dasselbe Gewicht an Flüssigkeit enthielten. Sol A zeigte eine hellrote Farbe, während C deutlich ins Blaue stach. Die Farbe von B lag dazwischen, und zwar dichter bei A als bei C. Zur Kontrolle der Keimwirkung wurde die Teilchenanzahl der drei Sole ultramikroskopisch bestimmt. Die ermittelte Übereinstimmung war befriedigend; Sol C hatte um ein wenig mehr Teilchen.

Vorausgesetzt, daß die Reduktion praktisch vollständig ist, läßt die oben beschriebene Abweichung in der Farbe sich erklären, wenn man annimmt, daß derartige Au-Sole Teilchen enthalten, die ein wenig von der Kugelform abweichen, denn R. Gans hat dargetan, daß die Farbe sich dann sofort von rot nach blau verschiebt. Diese Annahme wird durch die Untersuchungen von Y. Björnstahl[13]) und von Frl. S. Bergman, J. Boehm und H. Zocher[14]) bestätigt. Björnstahl hat dargetan, daß sogar rote Au-Sole in einem elektrischen und in einem magnetischen Felde schwach doppelbrechend werden. Seine Sole wurden nach der Keimmethode hergestellt; bei dem Keimsol wurde als Reduktionsmittel eine ätherische P-Lösung benützt, allein wurde bei der Herstellung der zu untersuchenden Sole mit Wasserstoffsuperoxyd reduziert. Frl. Berkman c. s. konnte bei Au_P- und Au_{Formol}-Solen keine Strömungsanisotropie entdecken; dagegen stellte es sich heraus, daß ein Goldsol, das nach einer abweichenden Methode hergestellt wurde, bei Strömung Doppelbrechung aufwies. Die Kombination dieser Tatsachen bildet also einen starken

[10]) Falkenhagen, Handb. Physik **21**, 189.
[11]) Dreisch und Rütten, Handb. Physik **21**, 189.
[12]) A. T. Williams, Nature **130**, 963 (1932).
[13]) Y. Björnstahl, Philos. Mag. **42**, 352 (1921).
[14]) Frl. S. Berkman, J. Boehm und H. Zocher, Z. physik. Chem. **124**, 83 (1926).

Beweisgrund für das Zutreffen unserer Erklärung der abnormalen, blauen Farbe. Bei der Reduktion mit Wasserstoffperoxyd ist die Wahrscheinlichkeit, daß man Teilchen bekommt, die ein wenig von der Kugelform abweichen, am größten, während mit Hydrazinhydrat die Wahrscheinlichkeit am kleinsten ist.

2. Reproduzierbarkeit.

Bei der Prüfung von Theorien in bezug auf das optische Verhalten kolloider Lösungen wird man untersuchen müssen, ob es möglich ist, ein bestimmtes Sol zu reproduzieren, mit anderen Worten, ob eine derartige Vorschrift für die Herstellung gegeben werden kann, daß sich identische Sole bilden. Als notwendige Bedingung wollen wir voraussetzen, daß die Absorptionssepktren isodisperser Sole, von gegebener Teilchengröße und nach einer und derselben Methode hergestellt, übereinstimmen müssen. Besonders bei der Prüfung der Mie'schen Theorie wurde auf diese Tatsache die Aufmerksamkeit zu wenig gerichtet, und zwar mit Unrecht. Dies geht z. B. deutlich hervor aus der Untersuchung von Mukherjee und Papaconstantinou[15]). Sie stellten fest, daß die Größe der Lichtabsorption von Goldhydrosolen nach einer und derselben Vorschrift hergestellt, schwankte. Ihre Sole, in derselben Weise nach der Keimmethode hergestellt, zeigten nicht dieselben Koagulationszeiten. Nach Zsigmondy sind die Sole reproduzierbar, wenn die Qualität des Wassers sich nicht ändert. Es wurden zwölf Sole untersucht, die auf dieselbe Weise hergestellt waren; die Lichtabsorption und die Koagulationszeit zeigten sich äußerst empfindlich für jede Änderung des Sols. Aus ihrer Arbeit lassen sich Extremwerte abnehmen, zwischen denen die gefundenen Extinktionskoeffizienten liegen (Tabelle IV).

Tabelle IV.

Wellenlänge	Extinktionskoeffizienten	
6800	0,02	0,08
6500	0,04	0,11
6000	0,08	0,15
5500	0,23	0,26
5250	0,37	0,38
5000	0,40	0,47

Diese Messungen wurden mit einem König-Martens-Spektrophotometer ausgeführt. Außer dem Gebiete von ungefähr 5200 bis 5400 Å sind die Abweichungen beträchtlich und eine Untersuchung der Reproduzierbarkeit ist also nicht überflüssig.

Es hat sich jedoch herausgestellt, daß bei genauem Arbeiten mit sorgfältig gereinigtem Jena-Glaswerk und frischen Reagenzien es sehr gut möglich ist, ein bestimmtes Sol zu reproduzieren, sowohl von Gold wie von Selen. Das gilt besonders für hochdispergierte Sole; die Abweichungen, die sich bei groben Suspensionen geltend machen, müssen hauptsächlich der weniger guten Isodispersität zugeschrieben werden, denn wenn die Konzentration der Keime sehr klein wird, beginnt die spontane Keimbildung eine bedeutende Rolle zu spielen. Wir haben Goldsole nach einer und derselben Vorschrift mit einem und demselben Au_P-Keimsol hergestellt; diese sind sehr gut reproduzierbar. Nimmt man ein anderes Au_P-Keimsol, dann muß selbstverständlich Rechnung damit getragen werden, daß dessen Teilchengröße ein wenig verschieden sein kann. Wird das jedoch getan, dann kommt man wiederum zu einem befriedigenden Ergebnis (vgl. Tabellen V und VI.

Tabelle V. Extinktionskoeffizienten von $Au_{Hydrazin}$-Solen nach einer und derselben Vorschrift mit Au_P-Keimen hergestellt.

Wellenlänge	Au_P-Keimsol Nr. 3		Au_P-Keimsol Nr. 4	
	I	II	I	II
7000	7,5	7,0	8,7	7,6
6500	10,4	11,7	12,0	11,7
6000	20,9	21,0	22,3	24,6
5500	64,3	57,5	59,8	58,0
5250	90,1	85,6	90,8	89,1
5000	61,7	64,1	65,0	63,8
4750	45,7	43,7	48,6	49,3

Tabelle VI. Extinktionskoeffizienten von $Au_{H_2O_2}$-Solen nach einer und derselben Vorschrift mit einem und demselben Au_P-Keimsol hergestellt.

Wellenlänge	Nummer des Sols			
	I	II	III	IV
6500	31,8	32,9	30,4	32,4
6000	34,4	34,9	32,0	32,8
5500	64,2	61,3	60,9	63,8
5250	78,0	78,4	78,2	78,9
5000	60,1	61,6	64,3	61,6
4750	47,3	46,3	43,8	49,0

Tabelle VII gibt die Extinktionskoeffizienten von vier Selensolen, in einer und derselben Weise hergestellt, und zwar durch Reduktion von Selendioxydlösung mit Hydrazinhydrat bei Kochtemperatur und ohne Keimzusetzung. Auch hier gibt es eine befriedigende Übereinstimmung.

[15]) Mukherjee und Papaconstantinou, J. chem. Soc. **117**, 350, 1563 (1920).

Tabelle VII. Extinktionskoeffizienten von Selensolen nach einer und derselben Vorschrift hergestellt.

Wellenlänge	Nummer des Sols					
	30	31	51	52	55	56
7000	1,67	1,70	1,70	1,80	1,61	1,61
6500	2,43	2,38	2,35	2,38	2,07	2,10
6000	4,36	4,36	4,20	4,27	3,52	3,82
5500	8,80	9,12	8,60	8,80	7,95	8,24
5000	14,9	15,2	15,2	15,1	13,7	14,5
4750	17,9	17,9	17,9	18,1	16,8	17,3

3a. Untersuchung von Selensolen.

Das Absorptionsspektrum kolloider Selenlösungen ist sehr wenig untersucht. Die Ergebnisse von Fenaroli[16]) haben nur qualitative Bedeutung; die einzige systematische Untersuchung der Extinktion von Selensolen verschiedenen Dispersitätsgrades rührt von The Svedberg und N. Pihlblad[17]) her. Diese haben Messungen an Solen, die nach der Methode von Gutbier[18]) hergestellt waren, ausgeführt.

Dabei wurde verdünnte selenige Säure auf dem Wasserbad mit Hydrazin erhitzt; durch Zusetzen verschiedener Mengen HCl wurden die Teilchen durch Koagulation vergrößert. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die Reduktion in dieser Weise nicht vollständig ist. Die gefundenen Extinktionskoeffizienten zeigen sich dann auch viel zu niedrig, wenn sie in den von uns verwendeten Einheiten umgerechnet werden. Die Bestimmung der Teilchengröße wird demzufolge gleichfalls unrichtig.

Die Vorschrift, die van Arkel[19]) ausgearbeitet hat, lautet folgendermaßen: 90 ccm destillierten Wassers werden mit 5 ccm Hydrazinlösung (1,5 Mol/L.) bis auf 100° erhitzt; bei dieser Temperatur werden 4 ccm Selendioxydlösung (0,1 Mol/L.) zugesetzt, und nachdem die Mischung eine dunkelgelbe Farbe angenommen hat, wird noch 1 ccm Selendioxydlösung zugefügt.

Dann nimmt man die Flamme weg, läßt ungefähr 10 Minuten abkühlen und verdünnt bis auf 400 ccm mit Wasser, das durch einen silbernen Kühler destilliert worden war. Das Aufkochen der Reduktionsmischung ist sehr wichtig zur Erreichung einer vollständigen Reduktion. Nach den alten Vorschriften von Gutbier oder von Svedberg blieb ein großer Teil Selendioxyd ungeändert, wodurch die Konzentration des kolloiden Selens unbekannt war und man einen zu großen Wert für den Teilchendurchmesser fand.

Merkwürdig ist der Einfluß des Wassers: bei Anwendung von einmalig destilliertem Wasser bei der Reduktion entstehen viel bessere Sole als mit doppelt destilliertem Wasser. Mit diesem bekommt man Sole, welche stark getrübt und im durchfallenden Lichte rot bis violett gefärbt sind. Wiewohl sie ziemlich stabil sind, ist die Dispersität viel niedriger und folglich sedimentieren sie schnell. Die Verhältnisse sind hier also gerade umgekehrt wie bei Gold, wo eben mit doppelt destilliertem Wasser die besten Sole erlangt werden.

In dieser Weise entstehen Sole, deren Teilchenzahl zwischen $30 \cdot 10^9$ und $40 \cdot 10^9$ pro ccm liegt. Werden die 5 ccm Selendioxydlösung auf einmal zugesetzt, dann bilden sich Sole mit einer größeren Teilchenzahl. Diese Zahl kann man noch dadurch vermehren, daß man die Reduktionsmischung während des Zusetzens stürmisch kochen läßt; nimmt man nun die Flamme weg, so kocht durch die freikommende Reaktionswärme die Mischung noch eine kurze Zeit weiter. Die Teilchenzahl liegt nun zwischen $100 \cdot 10^9$ und $120 \cdot 10^9$; der Durchmesser der Teilchen ist etwa 75 mμ. Durch Variieren der Konzentrationen gelingt es nicht, mittels dieser Reduktion höher dispergierte Sole herzustellen. Unsere Absicht war nämlich, für Selen eine ähnliche Keimmethode auszuarbeiten, wie Zsigmondy das für Gold gemacht hat. Van Arkel hatte schon gezeigt, daß bei Selen Keimwirkung vorliegt; er machte sogar die Schlußfolgerung, daß die Teilchenzahl eines Sols dadurch willkürlich vermehrt werden kann, daß aufs Neue die Ausgangsstoffe hinzugefügt werden. Diese Schlußfolgerung gründete sich auf die Tatsache, daß es ihm gelang, Sole mit der doppelten oder dreifachen Menge Selen herzustellen, bei denen sich die Teilchenzahl pro ccm fast nicht änderte.

Dies beweist aber nicht, daß man die Teilchengröße willkürlich ändern kann, denn eine zwei- oder dreifache Konzentration bedeutet nur einen 1,26 oder 1,44mal größeren Teilchendurchmesser. Überdem stellte sich heraus[20]), daß sich nicht die ganze Menge neugebildeten Selens auf die schon anwesenden Teilchen niederschlägt, sondern es bilden sich auch spontan neue Teilchen. Diese Frage haben wir näher untersucht: Obenerwähnter Vorschrift gemäß haben wir Sol A hergestellt und damit eine Reihe Versuche gemacht, deren

[16]) Fenaroli, Kolloid-Z. **16**, 53 (1915).
[17]) The Svedberg und N. Pihlblad, Die Existenz der Moleküle (Leipzig 1912).
[18]) A. Gutbier, Z. anorg. allg. Chem. **32**, 106 (1902).
[19]) A. E. van Arkel, Diss. (Utrecht 1920).
[20]) Ibid. S. 11.

Ergebnisse in untenstehender Tabelle zusammengefaßt sind. Die Teilchenzahl von A stellte sich auf $45 \cdot 10^9$ pro ccm. Die Menge Keimflüssigkeit (Sol A) wurde vor der neuen Reduktion mit doppelt destilliertem Wasser bis auf 40 ccm nachgefüllt. Mit den verschiedenen Mengen Keimen wurden nun die Sole B bis F hergestellt, und zwar so, daß das Volumen jedes Sols 250 ccm betrug und sie alle die gleiche Selenkonzentration hatten.

Tabelle VIII.

	Sol A ccm	SeO_2-Lösung ccm	Hydrazinlösung ccm	Anzahl Keime pro ccm Sol	Gefundene Teilchenz. pro ccm Sol
B	40	2,00	2,00	$7{,}2 \cdot 10^9$	$10{,}7 \cdot 10^9$
C	20	2,25	2,25	$3{,}6 \cdot 10^9$	$10{,}2 \cdot 10^9$
D	10	2,38	2,38	$1{,}8 \cdot 10^9$	$9{,}4 \cdot 10^9$
E	5	2,44	2,44	$0{,}9 \cdot 10^9$	$8{,}6 \cdot 10^9$
F	1	2,50	2,50	$0{,}18 \cdot 10^9$	$6{,}3 \cdot 10^9$

Aus Tabelle VIII geht deutlich hervor, daß die Keimwirkung beschränkt ist. Gibt es pro Volumeneinheit wenig Teilchen, dann wird die spontane Keimbildung von überwiegender Bedeutung. Man konnte dies auch so formulieren: Es gibt eine Neigung, immer eine gewisse minimale Teilchenzahl pro Volumeneinheit zu bilden. Außerdem bedenke man wohl, daß Sol A, das wir als Keimsol angewandt haben, schon ziemlich grobe Teilchen enthält, und zwar mit einem Durchmesser von 100 mμ. Zsigmondy verwendet bei seiner Keimmethode für Gold als Keimflüssigkeit ein amikronisches Goldsol, dessen Teilchenanzahl immer äußerst groß ist. Daher müssen wir zur Feststellung, inwieweit es eine Analogie mit Selen gibt, auch von einem amikronischen Selensol ausgehen. Bestände tatsächlich solch eine Analogie, so müßte man dadurch, daß man die Ausgangsstoffe neu hinzusetzt, von einem derartigen Sol isodisperse Selensole jeder beliebigen Teilchengröße machen können. Die zuerst eintretende Schwierigkeit ist die Herstellung eines geeigneten amikronischen Selensols. Wir haben schon darauf hingewiesen, daß es uns nicht gelungen ist, bei der Reduktion von Selendioxydlösungen mit Hydrazin stabile Dispersionen herzustellen, deren Teilchen einen kleineren Durchmesser als 75 mμ hatten. Jedoch bestehen andere Bereitungsarten, wobei es wohl gelingt, das Selen höher zu dispergieren. Nach J. Meyer[21]) bilden sich sehr hochdisperse Sole, wenn man eine kleine Menge einer verdünnten Natriumselenosulfatlösung in Wasser ausgießt, das ein wenig angesäuert ist. Diese Sole sind hellgelb bis orange gefärbt; nimmt man konzentriertere Lösungen, dann entstehen dunklere Farben, während in auffallendem Lichte eine deutliche Trübung zu beobachten ist. In dieser Weise kann man leicht Sole herstellen, die im Ultramikroskop nur durch einen kaum sichtbaren, diffusen Tyndallkegel ihre kolloide Natur verraten. Wir haben versucht, ein solches Sol als Keimflüssigkeit zu verwenden; setzt man aufs Neue ein wenig Säure und sodann wieder Natriumselenosulfatlösung zu, dann gelingt es nicht, in dieser Weise isodisperse Sole mit ultramikroskopisch sichtbaren Teilchen herzustellen; sie sind stark heterodispers, man beobachtet sehr grobe Teilchen auf einem diffusen Hintergrunde. Es hat den Anschein, daß die spontane Keimbildung bei dieser Reaktion von viel größerer Bedeutung als die Wachstumsgeschwindigkeit ist. Darauf haben wir versucht, die beiden Bereitungsarten zu kombinieren, d. h. wir untersuchten die Möglichkeit des Anwachsens von Keimen, die nach J. Meyer hergestellt waren durch Reduktion von Selendioxyd mit Hydrazin. Setzt man jedoch einem derartigen Keimsol Hydrazin zu, dann wird jenes bei Erhitzung entfärbt. Das ist dem Zurückdrängen des Säuregrades durch das Hydrazin zuzuschreiben, wodurch die noch anwesenden SO_3-Ionen wieder Selenosulfat zurückbilden und das kolloide Selen sich also löst. Diese Schwierigkeit läßt sich beseitigen dadurch, daß man statt des Hydrazinhydrats ein Salz verwendet, z. B. Hydrazinsulfat. Es ist uns jedoch nicht gelungen, durch Kombination dieser Methoden, wovon die eine sich durch große Keimbildung und die andere sich durch kleine Keimbildung und große Wachstumsgeschwindigkeit auszeichnet, stabile, isodisperse Sole herzustellen. Meistens bekommt man stark getrübte Flüssigkeiten, die schnell ausflocken.

Es gibt auch noch eine andere Methode zur Herstellung hochdispergierter Selensole; diese ist von Jannek[22]) gefunden worden. Hierbei wird Selendioxyd mit Hydrazinhydrat erhitzt; das Selendioxyd wird dann zu Selen reduziert, daß in dem Übermaß Hydrazin sich löst. Diese Lösung hat eine dunkelbraune Farbe; beim Ausgießen in eine große Menge Wasser bilden sich stabile Sole. Mit einmalig destilliertem Wasser bekommt man bessere Resultate als mit doppelt destilliertem. Wenn man dafür Sorge trägt, daß die Selenkonzentration des gebildeten Sols nicht höher als ungefähr $1{,}25 \cdot 10^{-2}$ g Selen pro Liter wird und daß beim Ausgießen das Sol durch Umschütteln möglichst schnell gebildet wird, dann entstehen Teilchen mit einem durchschnittlichen

[21]) J. Meyer, Z. Elektrochem. **25**, 80 (1919).

[22]) Jannek, Z. anorg. allg. Chem. **83**, 78 (1913).

Durchmesser von 25 mμ. Wir haben auch noch versucht, durch Zentrifugieren die gröberen Teilchen zu entfernen, was uns aber nicht gelungen ist; ein Sol, auf diese Weise hergestellt, ist heterodispers. Mit einem derartigen Sol haben wir aufs neue die Keimwirkung untersucht und dabei gefunden, daß es bis zu gewissen Grenzen als Keimflüssigkeit bei der Reduktion von Selendioxyd mit Hydrazin verwendbar ist. Die Kombination dieser zwei Methoden ist also möglich. Es ist jedoch unangenehm, daß diese Sole nicht sehr stabil sind; zur Erreichung vollständiger Reduktion muß die Mischung aufgekocht werden und dabei können sich leicht grobe Stückchen Selen ausscheiden. Zur Herstellung grober Suspensionen ist diese Kombination dann auch gewiß nicht geeignet, denn jene lassen sich nach der Vorschrift von van Arkel viel besser herstellen. Dagegen ist es mit letztgenannter Methode unmöglich, unter ungefähr 75 mμ zu kommen. Demnach haben wir für Sole mit einem Teilchendurchmesser unter 75 mμ ein Keimsol nach Jannek verwendet; für gröbere die direkte Reduktion von SeO_2 mittels Hydrazin ohne Keimflüssigkeit.

3b. Wir haben uns die Frage gestellt, welche Art Lösung bildet sich beim Lösen von Selen in Hydrazinhydrat. In der Abhandlung von G. Briegleb[23]) über die dynamische Allotropie des Selens betrachtet dieser genannte Lösung wie auch die in Methyljodid und Chlorselen als ein Kolloid. Der einzige Beweis, den er für deren Kolloidnatur beibringt, ist, daß er sich auf eine ultramikroskopische Untersuchung bezieht. Auch wir haben eine Lösung von Selen in Hydrazinhydrat untersucht, um festzustellen, ob das Tyndallicht auftritt. Tatsächlich zeigte sich ein sehr schwacher Lichtkegel. Jedoch läßt sich unserer Meinung nach daraus noch nichts schließen auf die Kolloidnatur der Lösung. Zuerst wollen wir darauf hinweisen, daß die Ergebnisse der ultramikroskopischen Untersuchung in diesem Falle nicht zuverlässig sind, da diese Lösung leicht schwarzes Selen abscheidet, besonders wo sie der Luft ausgesetzt ist. Untersucht man eine frisch filtrierte Lösung im Ultramikroskop, so ist es durchaus möglich, daß sich inzwischen wieder eine kleine Menge Selen abgeschieden hat; dadurch wäre das Auftreten eines schwachen Tyndallkegels erklärt. Außerdem haben wir gefunden, daß nicht nur das amorphe rote, sondern auch das kristallinische „Selenium nigrum pulv." (E. Merck) sich in 50 Proz. Hydrazinhydrat bei Kochtemperatur löst, wobei sich die Lösung intensiv rotbraun färbt. Die gleiche Farbe zeigen Lösungen von Selen in Alkalien, wie z. B. KOH, NaOH und $Ba(OH)_2$. Es hat sich herausgestellt, daß Selen auch in Ammionak ein wenig löslich ist[24]). Mit Jannek und Meyer sind wir dann auch der Ansicht, daß beim Lösen von Selen in Hydrazinhydrat eine chemische Reaktion vor sich geht, wobei sich Hydrazinsalze von Selenwasserstoff und seleniger Säure bilden, nach der Gleichung:

$$6\,H_2N\cdot NH_3OH + 3\,Se \rightarrow 2\,(H_2N\cdot NH_3)_2Se + (H_2N\cdot NH_3)_2SeO_3 + 3\,H_2O.$$

Das Hydrazoniumselenid verbindet sich dann wahrscheinlich mit neuen Mengen Selen, wobei Polyselenide sich bilden. Diese Reaktion ist also völlig analog mit dem Lösen von Schwefel und Selen in Alkalien; auch Schwefel löst sich leicht in konzentrierter Hydrazinhydratlösung und bildet dann eine intensiv orangegelbe, visköse Flüssigkeit, die deutlich nach H_2S riecht. Beim Ausgießen in Wasser wird der Schwefel wiederum abgeschieden. Das Entstehen kolloider Selenlösungen kann man also erklären durch die Voraussetzung, daß beim Verdünnen die Reaktionen von rechts nach links verlaufen. Es zeigte sich, daß dies nicht nur bei Hydrazinlösungen, sondern auch bei Lösungen in Alkalien, z. B. NaOH geschieht.

3c. In Tabelle IX folgt die Übersicht unserer Ergebnisse.

Tabelle IX. Gemessene Extinktionskoeffizienten von Selensolen.

2ϱ	$\lambda = 4750$	5000	5250	5500	6000	6500	7000
25	4,40	3,23	—	1,90	0,70	0,50	0,45
30	5,60	4,64	—	2,91	1,46	0,87	0,52
42	8,79	7,73	—	4,04	1,76	1,70	0,95
65	10,57	8,58	—	5,03	2,70	1,39	1,11
70	17,10	13,80	—	7,82	3,57	1,94	1,55
72	17,30	14,5	10,7	8,24	3,82	2,10	1,61
76	17,90	15,2	11,1	8,81	4,20	2,31	1,62
80	17,90	15,2	—	8,80	4,30	2,37	1,74
87	22,1	23,0	—	16,1	8,97	5,46	3,40
92	28,9	29,0	26,3	22,2	10,8	6,20	4,40
102	25,2	26,9	27,9	26,2	14,5	8,39	6,13
110	22,1	22,9	—	25,7	25,6	14,0	9,28
114	21,3	22,7	24,1	25,6	27,0	15,8	10,6
125	21,7	22,8	—	23,6	24,5	22,6	15,7

Vergleichen wir die experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Werten von Tabelle VIII der ersten Abhandlung:

[23]) G. Briegleb, Z. physik. Chem., Abt. A **144**, 321 (1929).

[24]) Calcagni, Gazz. Chim. **53**, 114 (1923).

Extinktion von Selensolen ($K \cdot 10^{-3}$)

2ϱ	$\lambda = 4500$	5000	5250	5500	6000	6500	7000
0	6,79	6,57	5,80	4,48	2,43	1,08	0,40
20	7,10	6,80	6,28	4,90	2,66	1,20	0,50
40	8,72	8,05	7,10	5,40	3,08	1,46	0,61
60	12,28	10,50	8,96	6,68	3,80	1,85	0,90
80	18,00	14,62	12,32	9,24	5,20	2,70	1,60
100	25,94	20,43	17,20	13,40	7,50	4,32	2,70
120	33,20	26,40	23,16	18,80	10,84	6,72	4,55
150	30,94	30,80	29,42	27,50	19,30	12,00	8,30
180	21,20	23,90	25,18	27,60	28,40	21,62	15,66

dann zeigt sich eine sehr befriedigende Übereinstimmung (vgl. Fig. 2).

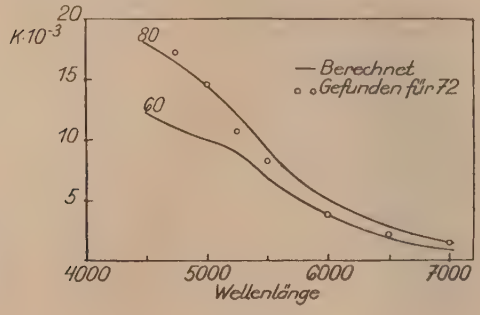


Fig. 2

Besonders bei Solen mittlerer Teilchengröße ist die Übereinstimmung fast völlig. Bei den hochdispersen Selensolen ist es möglich, daß nicht alles Selen in den Kolloidzustand übergegangen ist, während bei den groben Suspensionen die Monodispersität verloren ging.

Von The Svedberg[25]) wurde die Extinktion bestimmt von molekular-dispergiertem Selen, d. h. von Selen in Schwefelkohlenstoff gelöst. Wenn wir seine Werte in die von uns verwendeten Einheiten umrechnen, ergibt sich die Tabelle X.

Tabelle X.

λ	K
6000	0,047
5800	0,062
5600	0,066
5400	0,096
5200	0,114
5000	0,149
4800	0,291
4600	0,750

All diese Werte sind viel niedriger als diejenigen für kolloiddisperses Selen; dennoch zeigen sie schon denselben Verlauf wie hochdispergierte Selensole. Wir halten es also für wahrscheinlich, daß die Lichtabsorption des molekular-dispergierten Selens kontinuierlich in die des kolloiden Selens übergeht.

4. Untersuchung von Mastixsuspensionen.

In der Literatur finden wir mehrere Messungen der Absorption und Strahlung von Mastixsuspensionen. Wir hatten die Absicht, die erzielten Ergebnisse zu kontrollieren und noch einigermaßen zu erweitern. Unsere Messungen wurden verrichtet an drei Mastixsuspensionen, von denen die erste hochdispergiert, die zweite sehr grob und die dritte von einem mittleren Dispersitätsgrad war. Es wurde eine klare Lösung von Mastix in Alkohol dargestellt von bekannter Konzentration. Eine bestimmte Menge dieser alkoholischen Lösung wurde in ein großes Volumen destillierten Wassers gegossen. Es hat sich herausgestellt, daß die Teilchengröße von vielen Faktoren abhängig ist. Wenn man von einer und derselben alkoholischen Mastixlösung gleiche Volumina in einer gleich großen Menge Wasser ausgießt, bilden sich doch keine identischen Sole. Es gibt zwar eine Beziehung zwischen der Konzentration der alkoholischen Mastixlösung und dem Durchmesser der gebildeten Teilchen, aber diese hat nur qualitative Bedeutung. Erfahrungsgemäß steht fest, daß man beim Ausgießen einer verdünnten alkoholischen Lösung in der Regel höher dispergierte Sole bekommt als mit konzentrierteren Lösungen.

Teorell[26]) hat die Extinktion von Mastixsolen als Funktion der Wellenlänge, der Konzentration, der Schichtdicke und der Teilchengröße systematisch untersucht. Es stellte sich heraus, daß die Gesetze von Lambert und Beer zutreffen. Werden die gefundenen Extinktionskoeffizienten in denselben Einheiten, die wir verwendet haben, ausgedrückt, so kommt man zum Ergebnis, daß unsere experimentellen Werte sich gut den Teorell'schen anschließen.

T. Casperson[27]) hat die Mie'sche Theorie für weiße Sole durchgerechnet. Die theoretischen Werte der Extinktionskoeffizienten, die zum Vergleich mit unseren experimentellen Ergebnissen hier angeführt werden, sind der Casperson'schen Abhandlung entnommen (vgl. Tab. XI u. XII).

Für die hochdispergierten Sole zeigt sich wieder eine unverkennbare Übereinstimmung. Was die groben Suspensionen betrifft, so kann man nur sagen, daß es eine Übereinstimmung in der Größenordnung gibt. Eine strenge, quantitative

[25]) The Svedberg, Die Existenz der Moleküle (Leipzig 1912).

[26]) Teorell, Kolloid-Z. **54**, 58, 150 (1931).

[27]) T. Casperson, Kolloid-Z. **60**, 151 (1932).

Tabelle XI. Gefundene Extinktionskoeffizienten von Mastixsolen.

$K \cdot 10^{2}$.

Nr.	2ϱ	$\lambda = 4750$	5000	5500	6000	6500	7000
A	—	1,19	0,88	0,61	0,48	0,32	0,30
B	124	3,40	2,65	2,26	1,71	1,43	1,24
C	220	15,6	13,2	11,9	10,3	8,96	8,65

Tabelle XII. Berechnete Extinktionskoeffizienten von Mastixsolen.

$K \cdot 10^{-2}$.

2ϱ	$\lambda = 4500$	5000	5500	6000	6500
4	0,29	0,19	0,12	0,08	0,06
80	1,84	1,31	1,14	0,70	0,53
120	4,65	3,25	2,35	1,73	1,41
260	16,2	10,6	8,25	6,48	5,42
340	18,0	20,2	16,2	10,3	8,50

Prüfung der Mie'schen Theorie an einer Reihe Sole verschiedenen Dispersitätsgrades läßt sich hier nicht durchführen, weil die Mastixsole nicht isodispers sind. Die Teilchendurchmesser, die wir durch Auszählen im Ultramikroskop ermittelt haben, sind also nur Durchschnittswerte.

5. Polydisperse Systeme.

Alle vorhergehenden Betrachtungen gelten ausschließlich für ideale isodisperse Systeme. Ein völlig isodisperses System ist praktisch nicht zu realisieren; es gibt immer eine gewisse Verteilung der Teilchenzahl über verschiedene Durchmesser[28]). Wenn ein scharfes Maximum in der Verteilungskurve auftritt, dann ist das Sol praktisch isodispers. Wird die Verteilungskurve flacher, dann kann man kaum mehr von einem isodispersen Sol reden. Es ist von Interesse nachzuforschen, wie das Absorptionsspektrum eines polydispersen Sols aussehen wird. Wenn die Verteilungskurve der Teilchengrößen bekannt ist, läßt sich die Extinktionskurve eines polydispersen Sols berechnen unter der Voraussetzung, daß die totale Extinktion aus denen der verschiedenen Teilchengrößen additiv zusammengestellt werden darf. Es hängt nun davon ab, wie der Verlauf der Extinktion als Funktion der Teilchengröße ist, ob man eine Resultante bekommt, übereinstimmend mit dem durchschnittlichen Durchmesser — also als ob das Sol isodispers wäre — oder ob eine Verschiebung des Endwertes hinsichtlich der durchschnittlichen Teilchengröße auftritt.

Dies läßt sich kontrollieren durch Herstellung eines künstlichen, polydispersen Sols, d. h. man mischt bekannte Mengen isodisperser Sole von gegebener Teilchengröße. Die Extinktion der Bestandteile ist bekannt, der Gesamtwert läßt sich also berechnen und experimentell prüfen. Wir haben dies für einige Gold- und Selensole ausgeführt; die Ergebnisse stimmten mit unseren Voraussetzungen überein.

6. Zusammenfassung.

1. Die Mie'sche Theorie über das optische Verhalten trüber Medien wurde experimentell geprüft. Es stellte sich heraus, daß bei Gold-, Selen- und Mastixsolen die berechneten Extinktionskoeffizienten befriedigend mit den experimentell gefundenen übereinstimmen. Dies gilt besonders für hochdispergierte Systeme, die am besten der Anforderung der Isodispersität entsprechen.

2. Die Abweichung in der Farbe bei hochdispergierten, blauen Goldsolen steht nicht im Widerspruch mit der Mie'schen Theorie, sondern läßt sich auf die Tatsache zurückführen, daß derartige Sole Teilchen enthalten, die ein wenig von der Kugelform abweichen. Die Kugelform soll man überhaupt „cum grano salis" nehmen.

3. Es wurde experimentell festgestellt, daß es möglich ist, ein bestimmtes Gold- oder Selensol zu reproduzieren.

4. Beim Lösen von Selen in Hydrazinhydrat geht eine chemische Reaktion vor sich, wobei sich Hydrazinsalze von Selenwasserstoff und seleniger Säure bilden. Die entstandene Lösung ist nicht kolloid, sondern molekular dispergiert.

5. Die Vergleichung der Extinktion kolloider Selenlösungen mit der Extinktion molekular dispergierten Selens macht es wahrscheinlich, daß die Lichtabsorption des molekular dispergierten Selens kontinuierlich in die des kolloiden Selens übergeht.

* * *

Diese Untersuchungen wurden zum Teil im physikalischen Laboratorium und zum Teil im van't Hoff-Laboratorium in Utrecht ausgeführt. Für die mannigfaltigen Ratschläge und das fortwährende Interesse der Herren Prof. Dr. L. S. Ornstein und Prof. Dr. H. R. Kruyt spricht der Verfasser auch an dieser Stelle seinen verbindlichsten Dank aus.

[28]) A. Westgren, Z. anorg. allg. Chem. **94**, 193 (1916).

Vibrations-Viskosimetrie.

Von Rudolf Auerbach (Berlin). (Eingegangen am 11. Dezember 1937.)
(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

1. Die Grunderscheinung.

Rührt man fein gepulverte Stoffe wie Zement mit Flüssigkeiten, z. B. Wasser, zu einem festen Schlamm an, so gerät dieser ähnlich den bekannten thixotropen Erscheinungen ins Fließen, sobald man ihn mechanischen Schwingungen niederer Frequenz, z. B. 100 in der Sekunde, aussetzt. Im Augenblick des Aufhörens dieser Schwingungen unterbleibt auch das Fließen. Im folgenden sind einige quantitative Untersuchungen mitgeteilt, die sich auf die Fließgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Stärke 100 periodischer Schwingungen beziehen.

2. Meßmethodik.

Die Zähigkeit wurde mit einem Wilhelm-Ostwald-Viskosimeter üblicher Bauart bestimmt, dessen Kapillare einen Durchmesser von ca. 2,7 mm und eine Länge von ca. 30 mm besitzt. Der Inhalt des Pipettenkörpers betrug ca. 5 ccm, die mittlere Niveaudifferenz ca. 55 mm.

Als Schwingungserzeuger diente eine elektromagnetisch erregte Stahlmembran für 50 periodischen Wechselstrom, eine Anordnung, die bei der Vibrationssäge der AEG Verwendung findet. Senkrecht zur Membran ist ein Halter starr verbunden, an dem das Viskosimeter befestigt wird. Da beide Halbwellen des 50periodischen Wechselstroms die Membran anziehen, beträgt ihre Schwingungszahl 100 in der Sekunde, ihre Richtung liegt in der Längsachse der Kapillare. Die Amplitude wurde subjektiv mikroskopisch bestimmt durch Beobachtung einer seitlich beleuchteten, starr mit dem Viskosimeter verbundenen Nadelspitze, deren Schwingbewegung sich als Strich markiert, dessen Länge wiederum an einem Okularmikrometer abgelesen wird[1]). Die Amplitude ändert man entweder durch die Höhe der angelegten Wechselspannung (Vorschaltwiderstand) oder durch eine am Magneten angebrachte Schraube, die den Membranabstand verändert.

3. Ergebnisse.

Gemessen wurden zunächst zwei Suspensionen von Portlandzement in Wasser. Die Konzentration der einen betrug 62,5 Proz. (d. i. 100 g Zement und 60 g Wasser), die der anderen 67 Proz. (d. i. 120 g Zement und 60 g Wasser). Letztere stellt bereits ein sehr zähflüssiges pastenartiges System dar. Tabelle I und Fig. 1 zeigen die Ergebnisse, wobei die gestoppten Durchlaufzeiten (Sek.) in Abhängigkeit der Schwingungsamplituden (mm) wiedergegeben sind.

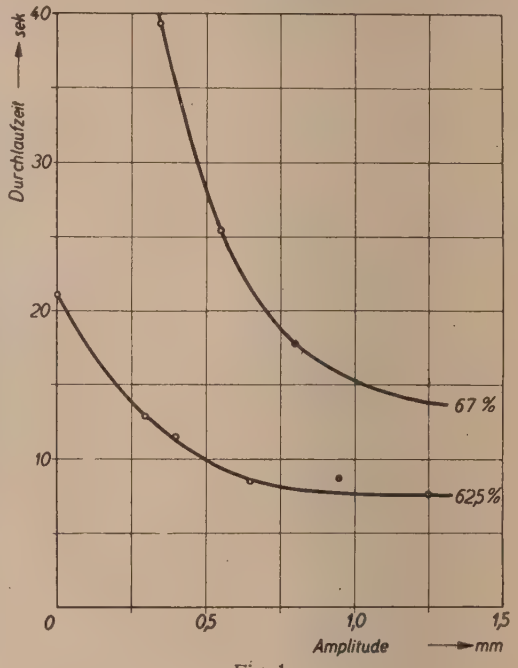


Fig. 1

Tabelle I.

Amplitude (mm)	Zeit (Sekunden)
62,5 Proz. Portlandzement	
0	21
0,30	12,8
0,40	11,5
0,65	8,4
0,95	8,6
1,25	7,6
67 Proz. Portlandzement	
0,35	39,5
0,55	25,3
0,80	17,8

Die Werte zeigen eine außerordentlich starke Abhängigkeit der so gemessenen „Vibrationszähigkeit" von der Schwingungsgröße. Sie sind gut reproduzierbar und reversibel.

[1]) Diese so gemessene Strecke, also der Abstand zwischen höchster und tiefster Lage, ist in dieser Arbeit als Amplitude bezeichnet.

An einem ähnlichen System wurden die Messungen wiederholt. Zwei Suspensionen von Kieselsäureanhydrid (Schering) in Wasser, und zwar 32,3 Proz. (d. i. 50 g SiO_2 und 105 g Wasser) und 37,5 Proz. (d. i. 50 g SiO_2 und 84 g Wasser), die äußerlich etwa gleiche Zähigkeit wie die entsprechenden Zementsuspensionen aufwiesen, zeigten Ergebnisse, die in Tabelle II und Fig. 2 zusammengestellt sind.

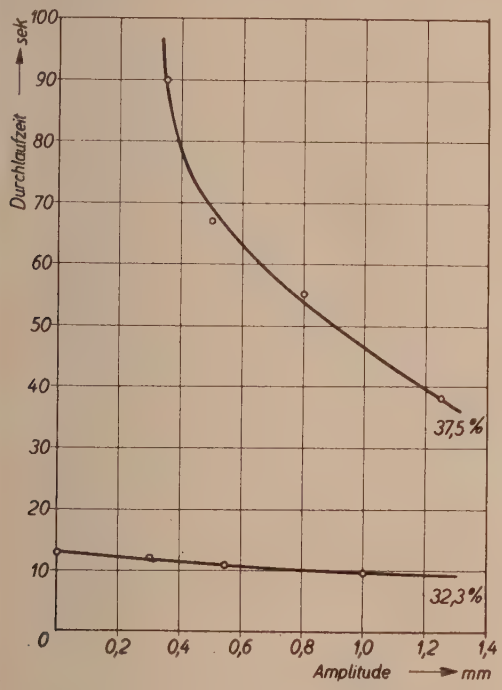


Fig. 2

Tabelle II.

Amplitude (mm)	Zeit (Sekunden)
32,3 Proz. Kieselsäureanhydrid	
0	12,7
0,30	11,9
0,55	10,8
1,00	9,4
37,5 Proz. Kieselsäureanhydrid	
0,35	90
0,50	67
0,80	55
1,25	38

Auch hier findet sich ein Ergebnis im gleichen Sinne wie beim Zementschlamm. Dagegen zeigte sich in geringem Maße eine Abhängigkeit von der mechanischen Vorbehandlung mit Schwingungen derart, daß diese Systeme zunächst mit Verringerung ihrer Viskosität darauf reagieren, um bald konstante Werte anzunehmen. Die angeführten Zahlen beziehen sich auf so bereits vorbehandelte Suspensionen.

Abgesehen von diesen beiden Stoffen wurde noch eine Beobachtung an einem anders zusammengesetzten System ausgeführt, bei dem ein Effekt in umgekehrtem Sinne eintritt. Das ist herabfließender trockener Sand. Eine dem Viskosimeter ganz analoge Einrichtung benutzt man im Haushalt in Form der bekannten Sanduhren. Eine derartige Sanduhr wurde auf der Schwingmembran befestigt, wobei die Schwingungsrichtung ebenfalls vertikal lag. Das Ergebnis der Durchlaufzeiten (Min.) bei verschiedenen Schwingungsintensitäten (mm) gibt Tabelle III wieder.

Tabelle III.

Amplitude (mm)	Zeit (Minuten)
0	4,07
0,15	4,85
0,20	8,20
0,25	>25

Das Ergebnis ist dem Sinne nach umgekehrt wie bei den beiden oben angeführten Beispielen in wässerigem Medium. Es ändert sich qualitativ auch nicht, wenn die Schwingungsrichtung senkrecht zur Fließrichtung verläuft.

4. Weitere Aussichten.

Die vorliegenden Ergebnisse sind nur als erste Vorversuche zu werten, die in vieler Hinsicht der Erweiterung bedürfen. Die Beziehungen zwischen Frequenz und Teilchengröße, zwischen Konzentration und Amplitude, der Einfluß der Schwingungsrichtung, die Abhängigkeit bei Strukturviskosität u. a. sind noch zu untersuchen. Etwaige Beziehungen zur Plastizität derartiger Systeme sind naheliegend. Methodisch kann an Stelle der Schwingung des gesamten Viskosimeters mit Inhalt ein ruhendes Instrument mit entsprechendem Unterwasserschallsender treten.

5. Zusammenfassung.

Es wurde ein „Vibrations-Viskosimeter" beschrieben, welches gestattet, die Zähigkeit bei einwirkenden Schwingbewegungen zu messen.

Die Zähigkeit von Zement und SiO_2-Schlämmen nimmt mit steigender Amplitude der (100 per Sekunde) Schwingungen stark ab.

Die Durchlaufzeiten von trockenem Sand (Sanduhr) nehmen zu, wenn diese in Schwingung gemessen werden.

Über Kapillarsysteme, XIX/6.

Die Permeabilität kohärenter und kompakter Materie für gasförmige und gelöste Stoffe. (Systematischer Teil.)

Von Erich Manegold. (Eingegangen am 19. August 1937.)

(Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden.)

Wir behandeln in dieser und in den beiden folgenden Mitteilungen ausschließlich den durch eine Konzentrationsdifferenz spontan ausgelösten molekularkinetischen Materietransport durch kohärente bzw. kompakte Materie hindurch oder in kohärente bzw. kompakte Materie hinein oder aus kohärenter bzw. kompakter Materie heraus.

Vorgänge ähnlicher Art, die offenkundig von einer elektrischen, thermischen oder viskosen Strömung überlagert sind, werden nicht berücksichtigt. Ferner werden alle die Vorgänge ausgeschlossen, bei denen während dieses „molekularkinetischen oder molekularosmotischen Materietransportes" eine Vermehrung bzw. Verminderung der Teilchenzahl stattfindet, vergleichbar dem Auftreten einer Quelle bzw. Senke bei Strömungsvorgängen. Auf diese Erscheinungen wird später noch zurückzukommen sein.

Wir berücksichtigen jetzt auch noch nicht — von wenigen Ausnahmen abgesehen — die außerordentlich umfangreiche Literatur über die Permeabilität pflanzlicher und tierischer Membranen, aber wir haben uns bemüht, das Gerüst der vorliegenden Arbeit so auszuführen, daß ein späterer Einbau der an physiologischen Membranen gewonnenen Ergebnisse keine großen Schwierigkeiten bereiten kann.

Im Vordergrund unseres Interesses steht hier die Permeabilität technisch wichtiger Kunst- und Naturprodukte für Gase, da über die Permeabilität gelöster Stoffe schon an anderen Stellen ausführlich von uns berichtet wurde[1]).

Unter dem obigen Titel werden drei Mitteilungen erscheinen: Die vorliegende befaßt sich mit der Systematik des Permeationsvorganges, die nächste bringt die mathematischen Gleichungen zur Berechnung der Permeabilität bei Anwendung der gebräuchlichsten Versuchsausführungen, die letzte enthält experimentelle Daten über den Permeationskoeffizienten und spezielle theoretische und mathematische Angaben.

Diese Daten zusammen mit den in den vorhergehenden Mitteilungen tabellierten Angaben über das Hohlraumvolumen und die spezifische Durchlässigkeit werden dann in einer besonderen Arbeit den Strukturberechnungen zugrunde gelegt.

1. Zur Definition des Diffusionskoeffizienten.

Unter „Diffusion" verstehen wir den im homogenen Medium spontan ausgelösten und in Richtung abnehmender Konzentration verlaufenden Transport materieller Einzelteilchen.

Die Differentialgleichung dieses Materietransportes lautet:

$$dS = \frac{-k F\, dc\, dt}{dx}.$$

Hierin repräsentiert der „Diffusionskoeffizient k" den Leitfähigkeitskoeffizienten des Materiestromes in dem betreffenden Medium bei der Versuchstemperatur. Man definiert ihn gewöhnlich durch die Stoffmenge, die unter der Einheit des Konzentrationsgefälles bei der Versuchstemperatur in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit hindurchwandert.

Was unter einem „homogenen" bzw. „heterogenen Medium" zu verstehen ist, ist nicht leicht zu definieren. Am zweckmäßigsten zieht man den Diffusionskoeffizienten selbst als Kriterium heran und bezeichnet ein Medium als „homogen", wenn der Diffusionskoeffizient einer definierten Teilchenart in dem betreffenden Medium einen orts- und richtungsunabhängigen Zahlenwert besitzt. Andernfalls handelt es sich um ein heterogenes Medium.

Bevor wir diesen Begriff noch genauer umreißen, seien noch einige Bemerkungen zur Definition des Diffusionskoeffizienten und über die Wahl der Maßeinheiten eingeschoben.

In den beiden Behältern vom Volumen v_e und v_a der Fig. 1 befinden sich zwei verschieden konzentrierte Lösungen desselben Stoffes von der Konzentration c_e bzw. c_a. Lokale Konzentrationsunterschiede werden in jedem Behälter durch gute Durchrührung ausgeglichen. Zwischen den beiden Behältern denken wir uns eine Schicht (von der Dicke d und Fläche F), die von Konvektionsströmungen völlig frei ist (z. B. ein fiktives poröses Diaphragma), so daß sich der Konzentrationsunterschied der beiden Behälter nur durch Diffusion ausgleichen kann.

[1]) E. Manegold, Kolloid-Z. **49**, 372 (1929); E. Manegold und K. Viets, Kolloid-Z. **56**, 7 (1931); E. Manegold, R. Hofmann und K. Solf, Kolloid-Z. **56**, 267; **57**, 23 (1931); E. Manegold und K. Solf, Kolloid-Z. **59**, 179 (1932); E. Manegold und C. Stüber, Kolloid-Z. **63**, 316 (1933); E. Manegold, Kolloid-Z. **61**, 140 (1932).

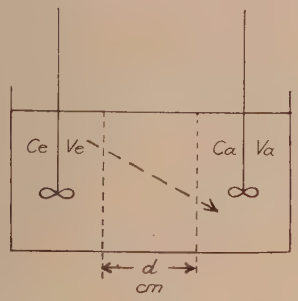


Fig. 1

Für einen kleinen Zeitabschnitt $(t—t')$ gilt dann die Gleichung:

$$v_e(c_e — c_e') = \frac{kF(c_e — c_a)(t — t')}{d} \cdot \qquad (1)$$

Hierin bezeichnet das Produkt $v_e(c_e—c_e')$ offenbar die Stoffmenge, die in dem Zeitabschnitt $(t—t')$ aus dem Behälter (e) herausdiffundiert. Wir erkennen nun aus dieser Gleichung sofort, daß bei Dimensionsbetrachtungen die „Konzentration" auf beiden Seiten der Gleichung herausfällt. Der Zahlenwert des Diffusionskoeffizienten ist demnach von der Maßeinheit der Konzentration völlig unabhängig, sofern nur dieselbe Einheit für beide Seiten gewählt wird.

Der Zahlenwert hängt dann, hinsichtlich der äußeren Versuchsbedingungen, nur noch von der Wahl der Volum-, Flächen- und Zeiteinheit ab.

Hält man sich an das *cg*s*-System, so ist keine willkürliche Wahl möglich und man erhält für die Dimension des Diffusionskoeffizienten den Quotienten qcm/sec.

Für diesen — von uns stets gebrauchten — Diffusionskoeffizienten führen wir das Symbol k^* ein. Da der Zahlenwert dieser Größe — mit Ausnahme der Gasdiffusion — aber stets sehr klein ist, so wählt man oft als Zeiteinheit den „Tag" und bezeichnet diesen Diffusionskoeffizienten — wie üblich — mit dem Buchstaben k.

$$k = 86400\, k^* \text{ qcm/Tag.}$$

Wählt man aber für die Einheit des Volumens (v_e) das „Liter", so resultiert natürlich ein anderer Zahlenwert für den Diffusionskoeffizienten, den wir durch das Symbol (k_1) festlegen wollen.

Die Umrechnungsgleichungen lauten nun:

$$k_1^* = 10^{-3}\, k^* \text{ und}$$
$$k_1 = 10^{-3}\, k.$$

In den verschiedenen Auflagen des „Landolt-Börnstein" herrscht hierüber eine ziemliche Verwirrung, die verschwinden würde, wenn man endlich die Konzentration auf das ccm als Volumeinheit beziehen würde.

Die Tabelle I gibt eine Übersicht über die Bedeutung des Zahlenwertes des Diffusionskoeffizienten, für verschiedene Konzentrations- und Volumeinheiten.

Tabelle I.

Konzentration	Volumen	Bedeutung des Diffusionskoeffizienten k	
g/ccm	ccm	k g	Stoffmenge bei der Versuchstemperatur
Mol/ccm	ccm	k Mole	Stoffmenge bei der Versuchstemperatur
Mol/Liter	ccm	k Mole	Stoffmenge bei der Versuchstemperatur
Mol/Liter	Liter	10^{-3} k Mole	Stoffmenge bei der Versuchstemperatur
Drucke			
Atm./qcm	ccm	k ccm Atm./qcm	Druck-Volummenge bei der Versuchstemperatur
g/qcm	ccm	k ccm g/qcm	Druck-Volummenge bei der Versuchstemperatur
g/qcm	Liter	10^{-3} k ccm g/qcm	Druck-Volummenge bei der Versuchstemperatur
	usw.		

Bei der Diffusion von Gasen treten hinsichtlich der Berechnung des Diffusionskoeffizienten sehr leicht Schwierigkeiten auf, die gewöhnlich dann entstehen, wenn das Medium eine andere Temperatur besitzt als der Behälter der zur Messung des hindurchdiffundierten Volumens verwendet wurde.

Mißt man die Gasmenge S in g, die bei einem Konzentrationsgefälle von 1 g/ccm · cm durch 1 qcm in 1 Sek. hindurchtritt, so bezieht sich der Diffusionskoeffizient natürlich ohne weiteres auf die Temperatur des Mediums — ganz gleichgültig, welche Temperatur das Gas außerhalb des Mediums aufweist.

Es gilt dann stets die Gleichung:

$$k^* = \frac{Sd}{F\,t\,(c_e — c_a)} \text{ qcm/sec.} \qquad (2\,a)$$

Ersetzen wir in dieser Gleichung die Konzentrationen in g/ccm durch die spezifischen Gewichte des Gases bei den zugehörigen Temperaturen und Drucken (T und p) und drücken wir diese durch das spezifische Gewicht unter Normalbedingungen aus, so erhalten wir folgende Beziehungen:

$$S = v\varrho, \quad = \frac{v\,p\,\varrho_0\,273}{T \cdot p_0}.$$

v = das hindurchdiffundierte Gasvolumen, gemessen bei der absoluten Temperatur T und dem Druck von p mm Hg. ϱ_0 = das spezifische Gewicht des Gases unter Normalbedingungen.

$$c_e = \varrho_e, \quad = \frac{p_e\,\varrho_0\,273}{T_e\,p_0}.$$

p_e = der Druck des Gases beim Eintritt in das Medium bei der Temperatur T_e.

$$c_a = \varrho_a, \quad = \frac{p_a\,\varrho_0\,273}{T_a\,p_0}.$$

p_a = der Druck des Gases beim Austritt aus dem Medium bei der Temperatur T_a.

Die Substitution dieser Gleichungen in die obige Definitionsgleichung liefert im allgemeinsten Fall für Gas:

$$k^* = \frac{v\,p\,d}{F\,t\,T\left(\frac{p_e}{T_e} - \frac{p_a}{T_a}\right)} \text{ qcm/sec.}$$

Ist die Temperatur T_e mit T_a identisch, so vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$k^* = \frac{v\,p\,d\,T_e}{F\,t\,T\,(p_e - p_a)} \text{ qcm/sec oder } \frac{v_0\,T_e\,d \cdot p_0}{F\,t\,273\,(p_e - p_a)}.$$

Vollzieht sich die Volummessung bei derselben Temperatur wie die eigentliche Diffusion ($T = T_e$), so resultiert als einfachster Ausdruck wieder die obige Definitionsgleichung:

$$k^* = \frac{v\,p\,d}{F\,t\,(p_e - p_a)} \text{ qcm/sec,} \qquad (2\,b)$$

worin p — je nach der Versuchsanordnung — auch mit p_e oder p_a identisch sein kann, oder

$$k^* = \frac{v_0\,760\,T_e\,d}{F\,t\,273\,(p_e - p_a)}.$$

Es ist also stets darauf zu achten, daß die Gasvolummenge (vp) auf die Temperatur bezogen werden muß, bei der die Diffusion sich abspielt, wenn für k^* derselbe Zahlenwert resultieren soll — gleichgültig ob man die Stoffmenge in Gewichts- oder Druckvolumeinheiten mißt. Reduziert man aber die Gasvolummenge auf Normalbedingungen, so erhält man den reduzierten Diffusionskoeffizienten

$$k_r^* = \frac{v_0\,p_0 \cdot d}{F \cdot t \cdot (p_e - p_a)}; \quad = k^* \cdot \frac{273}{T_e}.$$

Der reduzierte Diffusionskoeffizient ist also nicht mit dem gebräuchlichen Diffusionskoeffizienten identisch, sondern unterscheidet sich von ihm um den Faktor $\frac{273}{T_e}$. Fast alle in der Literatur vorliegenden Arbeiten verwenden den reduzierten Koeffizienten k_r^*. Wir halten diese Reduktion bei Gasdiffusionen für unrichtig und irreführend und haben deshalb sämtliche Daten wieder auf die Versuchstemperatur zurückgerechnet.

2. Diffusion und Permeation. Permeationsarten und Permeationsformen.

a) Um in dem außerordentlich umfangreichen und noch wenig übersichtlichen Gebiet der spontanen Fusionsvorgänge der dispersen Materie zu einer klaren Stoffeinteilung zu gelangen, erscheint es uns angebracht, grundsätzlich zwischen zwei Arten des „molekularkinetischen oder molekularosmotischen Materietransportes" zu unterscheiden, nämlich zwischen „Diffusion" und „Permeation".

Bei der Diffusion vollzieht sich — wie schon eingangs erwähnt wurde — der zu untersuchende Materietransport im homogenen System durch ein homogenes (festes, flüssiges oder gasförmiges) Medium, das — streng genommen — unbegrenzt ist. Der Diffusionskoeffizient einer definierten Teilchenart ist in diesem Medium orts- und richtungsunabhängig, sofern Gravitationskräfte zu vernachlässigen sind.

Bei der Permeation[2]) vollzieht sich der betreffende Materietransport im homogenen bzw. heterogenen bzw. gemischten System durch ein heterogenes bzw. homogenes Medium, wobei die betrachtete Teilchenart an irgendeiner Stelle oder in irgendeiner Richtung des räumlich begrenzten Mediums einen anderen Diffusionskoeffizienten besitzt als an einer anderen Stelle oder in einer anderen Richtung.

Man kann die Permeation — kurz gesagt — als eine Diffusion auffassen, die an einer oder mehreren Stellen des betreffenden Mediums — aus stofflichen, strukturellen oder energetischen Gründen — anders verläuft als bei freier Diffusion in einem unbegrenzten homogenen Medium.

Was unter diesem andersartigen Verlauf näher zu verstehen ist, wird noch an Beispielen zu erläutern sein. Jetzt wollen wir noch auf die Permeationsarten kurz eingehen.

b) Aus Gründen der Übersichtlichkeit und aus rein mathematisch-formalen Gründen wollen wir drei Permeationsarten unterscheiden:

α) Die Diapermeation.
β) Die Inpermeation.
γ) Die Expermeation.

Die Diapermeation bezeichnet den Durchtritt materieller Teilchen durch ein Medium von endlicher Dicke.

Die Inpermeation bezeichnet den Eintritt in ein Medium von endlicher oder unendlicher Dicke.

Die Expermeation bezeichnet den Austritt

[2]) Die Bezeichnung „Permeation" ist für „Dialyse" in der Literatur nicht ungebräuchlich; vgl. Sinnosuke Matuura, Sci. Rep. Hirosima High Techn. School **2**, 67 (1933).

materieller Teilchen aus einem Medium von endlicher oder unendlicher Dicke.

Die Diapermeation stellt in der Regel einen stationären oder quasistationären Materietransport dar. Ein Spezialfall der Diapermeation ist die „Dialyse".

Die Inpermeation (z. B. Gerbung, Imprägnierung) und die Expermeation (z. B. Austrocknung feuchter Aggregate) repräsentieren stets einen instationären Materietransport.

c) Beteiligt sich an der Permeation nur eine einzige Molekülart, so sprechen wir von einer „unären" und bei einer Beteiligung von zwei Molekülarten von einer „binären" Permeation usw.

Nimmt die Konzentration bei einer binären Permeation für beide Molekülarten in derselben Richtung ab, so handelt es sich um eine „einseitige binäre Permeation". Ist die Richtung eine entgegengesetzte, so liegt eine „zweiseitig binäre Permeation" vor. In analoger Weise kennzeichnen wir auch die entsprechenden Vorgänge bei der Diffusion.

d) Für jede der drei Permeationsarten wollen wir fünf verschiedene Permeationsformen unterscheiden, die sich im homogenen, heterogenen oder gemischten (d. h. homogenen und heterogenen) System abspielen.

Diese Formen seien für die Diapermeation kurz skizziert.

α) Im homogenen System existiert nur eine Permeationsform, nämlich die Permeation durch ein heterogenes, aus kohärenter Materie bestehendes Medium, dessen Wandsubstanz für den permeierenden Stoff völlig undurchdringlich ist, so daß er seinen Weg nur durch die Hohlräume nehmen kann, die mit demselben homogenen Medium gefüllt sind wie der Ein- und Austrittsbehälter. Handelt es sich hier um eine Flüssigkeit, so spricht man gewöhnlich von einer „Dialyse".

β) Im heterogenen System unterscheiden wir drei Permeationsformen:

$\alpha\beta$) Die Permeation durch ein homogenes aus kompakter oder gasförmiger Materie bestehendes Medium, das mit dem Medium in den beiden Behältern eine Phasengrenze bzw. zwei Phasengrenzschichten ausbildet.

$\beta\beta$) Die Permeation durch eine heterogenes aus kompakter Materie bestehendes Medium, dessen Komponenten sowohl untereinander als auch mit dem Medium in den beiden Behältern — soweit sie mit diesem in Berührung kommen — Phasengrenzschichten ausbilden.

$\gamma\beta$) Die Permeation durch ein heterogenes aus kohärenter Materie bestehendes Medium, dessen offene Hohlräume durch kompakte Materie ausgefüllt sind. Im übrigen gelten dieselben Bedingungen wie unter $\beta\beta$).

γ) Im gemischten System begegnet uns wieder nur eine Permeationsform, nämlich die Permeation durch ein heterogenes aus kohärenter Materie bestehendes Medium, dessen Hohlräume mit demselben Medium gefüllt sind wie die angrenzenden Behälter (homogenes System) und dessen Wandsubstanz — wie unter $\beta\beta$) — für die permeierenden Teilchen durchdringlich ist (heterogenes System).

In der Fig. 2 sind die Permeationsarten und Permeationsformen stark schematisiert dargestellt. Wir erkennen daraus, daß bei diesen fünf verschiedenen Permeationsformen die Änderung des Materietransportes verglichen mit dem bei freier Diffusion durch folgende Umstände bedingt ist:

Bei der Permeation im homogenen System durch den Volumanteil der Hohlräume pro ccm des heterogenen Mediums (bzw. der Summe ihrer Querschnitte pro qcm des Mediums), durch ihre Struktur (Orientierung, Form und Größe des Querschnitts, Zusammenhang) und möglicherweise durch irgendwelche Kräfte, die von der Wandsubstanz ausgehen.

Bei der Permeation im heterogenen System tritt zu den aus stofflichen strukturellen und energetischen Gründen bedingten Änderungen noch die Änderung hinzu, die mit der Existenz der Phasengrenzschicht zusammenhängt, die — wie wir heute sicher wissen — eine andere Struktur aufweist wie das Innere der kompakten Materie. Jeder Übertritt eines materiellen Teilchens aus der einen Phase in eine andere ist mit der Durchwanderung der Grenzfläche und Grenzschicht verbunden, bevor sich das Teilchen im Innern des normal gebauten homogenen Mediums — gegebenenfalls wie bei freier Diffusion — ausbreiten kann.

Bei der Permeation im gemischten System ist die Summe aller Umstände zu berücksichtigen, die für das homogene und heterogene System im einzelnen eben erwähnt wurden.

Die Permeation entspricht also dem Elektrizitäts- oder Wärmetransport in einem Mischkörper. Ebenso wie bei diesen Vorgängen interessiert auch bei der Permeation die oft behandelte Fragestellung:

Wie läßt sich der gemessene Leitfähigkeitskoeffizient eines Mischkörpers (in unserm Fall: der im nächsten Abschnitt zu definierende Permeationskoeffizient) aus den bekannten Leitfähigkeitskoeffizienten (in unserm Fall: aus den be-

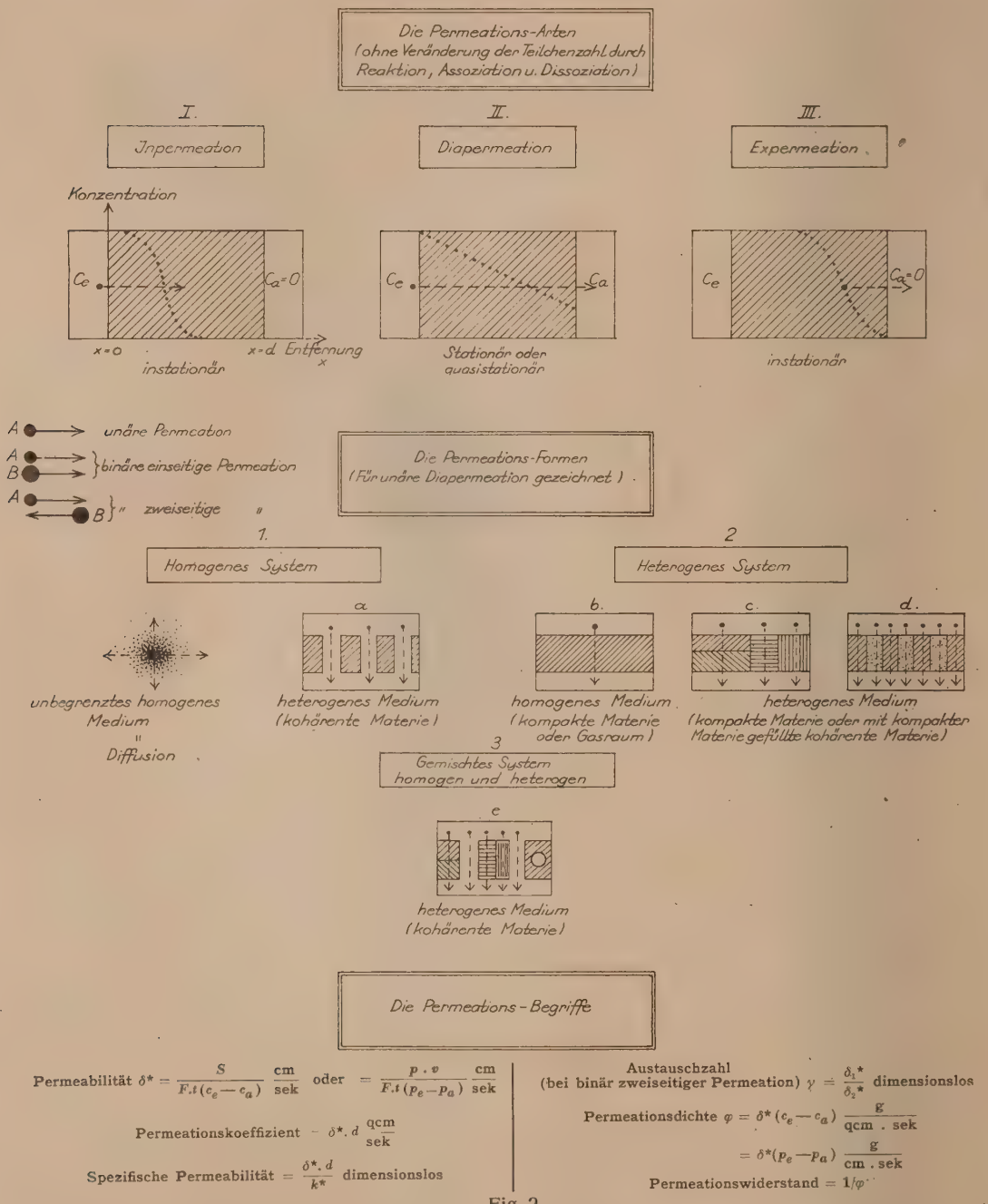


Fig. 2

kannten Diffusionskoeffizienten) seiner Komponenten berechnen, wenn die Zusammensetzung des Mischkörpers bekannt ist und über seinen inneren Aufbau bestimmte Strukturannahmen gemacht werden können, bei denen auch Übergangswiderstände zu berücksichtigen sind?

Mit dieser Frage werden wir uns bei den späteren Strukturberechnungen zu beschäftigen haben.

3. Die Permeabilitätsbegriffe.

a) Die Permeabilität (δ^*) und der Permeationskoeffizient ($\delta^* d$).

Der schraffierte Teil der Fig. 3a möge ein heterogenes Medium im homogenen System darstellen, durch das ein Stoff stationär permeiert, dessen Konzentration in der Ein- bzw. Austrittskammer c_e bzw. c_a beträgt.

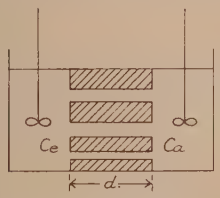


Fig. 3a

Bei der mathematischen Beschreibung dieses Vorganges verfahren wir im Prinzip genau so wie wir es bei der stationären Diffusion im ersten Abschnitt getan haben, d. h. wir behandeln das heterogene Medium zunächst wie einen Ausschnitt aus einem homogenen Medium und setzen voraus, daß die Geschwindigkeit des Materietransportes im stationären oder quasistationären Zustand der Konzentrationsdifferenz an den beiden Endflächen des Mediums proportional sei.

Die auf die Einheit dieser Konzentrationsdifferenz bezogene äußere Geschwindigkeit des stationären Materietransportes durch ein beliebiges Medium bezeichnen wir als die „Permeabilität" des betreffenden Mediums für die untersuchte Teilchenart (δ^*). (Diese Größe entspricht dem früher von uns benutzten „Dialysekoeffizienten", sie unterscheidet sich von dem letzteren nur durch den Zahlenfaktor 1000, weil wir jetzt für die Volumeinheit grundsätzlich das ccm einführen, während der Dialysekoeffizient auf das „Liter" bezogen war.)

Für den stationären Permeationszustand gilt also — in analoger Weise wie bei der Diffusion — die Definitionsgleichung:

$$\delta^* = \frac{S}{F\,t\,(c_e - c_a)}\ \text{cm/sec.} \qquad (3\,a)$$

Die Permeabilität repräsentiert demnach die lineare äußere Geschwindigkeit der permeierenden Teilchen bei der Konzentrationsdifferenz 1.

Durch Multiplikation mit der Dicke des Mediums (d) erhalten wir den „Permeationskoeffizienten $\delta^* d$"

$$\delta^* d = \frac{S}{F\,t\,(c_e - c_a)/d}\ \text{qcm/sec od. f. Gase} = \frac{p \cdot v}{F \cdot t\,(p_e - p_a)/d} \qquad (3\,b)$$

Der Permeationskoeffizient ($\delta^* d$) hat also dieselbe Dimension wie der Diffusionskoeffizient (k^*).

Die Einführung des „Permeabilitäts"-Begriffes erscheint auf den ersten Blick hin recht überflüssig zu sein, das ist aber keineswegs der Fall, weil bei sehr vielen — und in der Regel den wichtigsten — Untersuchungsobjekten die Dicke (d) nur sehr schwierig zu bestimmen ist, so daß man den Permeationskoeffizienten nicht angeben kann. Mit dieser Schwierigkeit hat besonders die Permeabilitätsforschung der physiologischen Membranen zu kämpfen. Aus demselben Grunde ist auch der Begriff der „Durchlässigkeit D bzw. D_G" bei der viskosen Strömung nicht zu vermeiden.

Im übrigen schließen sich die mathematischen Formulierungen des Permeationskoeffizienten so eng an die des im ersten Abschnitt behandelten Diffusionskoeffizienten an, daß diese ohne Schwierigkeit sinngemäß auf die Permeation übertragen werden können.

b) Der innere Permeationskoeffizient $(\delta^* \cdot d)_i$.

Wenn wir bei der stationären Permeation durch Medien, die aus kompakter Materie aufgebaut sind, den Koeffizienten — wie vorher beschrieben — auf die Differenz der Behälterkonzentrationen beziehen, so erhalten wir zwar ein durchaus brauchbares und charakteristisches Geschwindigkeitsmaß für die Permeation, aber für den Materietransport im Innern des Mediums kann der Zahlenwert dieses Permeationskoeffizienten zu falschen Vorstellungen und Schlüssen führen. Für diesen Vorgang müssen wir die Differenz derjenigen Konzentrationen berücksichtigen, die der permeierende Stoff in den Phasengrenzflächen besitzt. Da man über diese Grenzflächenkonzentrationen aber nicht immer Sicheres aussagen kann, so muß man sich vorläufig mit der Angabe der in 1 ccm der Ein- bzw. Austrittsschicht der betreffenden Phase vorhandenen Stoffmenge c_e' bzw. c_a' begnügen, die ja zahlenmäßig mit der Stoffmenge pro 1 qcm der Grenzfläche übereinstimmen muß, sofern dort keine Anreicherung bzw. Verarmung gegenüber dem Phaseninneren stattfindet (vgl. Fig. 3b).

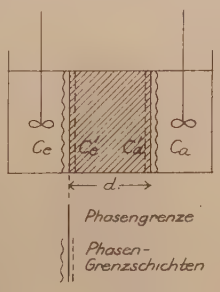


Fig. 3b

Den auf diese Konzentrationsdifferenz bezogenen Permeationskoeffizienten bezeichnen wir als den „inneren Permeationskoeffizienten $(\delta^* d)_i$". Seine Definitionsgleichung lautet:

$$(\delta^* d)_i{}^{3}) = \frac{S d}{F t (c_e' - c_a')}. \qquad (4\,a)$$

Im allgemeinen besteht nun zwischen der Behälter- und der Schichtkonzentration bei konstanter Temperatur ein mathematischer Zusammenhang von der bekannten Form:

$$c_e' = \tau \cdot c_e^{1/n} \text{ bzw. } c_a' = \tau \cdot c_a^{1/n},$$

wenn man die Schichtkonzentrationen ebenfalls in g/ccm mißt.

Für $n = 1$ resultiert die vom Henry'schen Gesetz verlangte Konstanz des Verteilungskoeffizienten:

$$\tau = c_e'/c_e \text{ bzw. } = c_a'/c_a,$$

und für $n = 2$ erhalten wir die Freundlich'sche Adsorptionsisotherme:

$$c_e' = \tau \sqrt{c_e} \text{ bzw. } c_a' = \tau \sqrt{c_a}.$$

Die Definitionsgleichung des inneren Permeationskoeffizienten geht also über in die Form:

$$(\delta^* d)_i = \frac{S d}{F t (c_e^{1/n} - c_a^{1/n}) \cdot \tau}, \qquad (4\,b)$$

sofern man auf beiden Seiten der Phase mit demselben Verteilungskoeffizienten τ rechnen darf. Ist das nicht der Fall, so werden die Formeln zweifellos komplizierter, aber bislang ergab sich noch nicht die zwingende Notwendigkeit, unterschiedliche Werte des Verteilungskoeffizienten einzuführen.

Als Spezialfälle erscheinen:

a) bei Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes

$$(\delta^* d)_i = \frac{S d}{F t \tau (c_e - c_a)} = \frac{\delta^* d}{\tau}.$$

b) bei Gültigkeit der Freundlich'schen Adsorptionsisotherme

$$(\delta^* d)_i = \frac{S d}{F t \tau (\sqrt{c_e} - \sqrt{c_a})} = \frac{\delta^* d\,(c_e - c_a)}{\tau (\sqrt{c_e} - \sqrt{c_a})}.$$

Handelt es sich um die Permeation eines Gases, so ist bei Volumdruckmessungen für S das Produkt vp und für die Behälterkonzentrationen der Druck p_e bzw. p_a einzusetzen. Der Zahlenwert von τ wird dadurch nicht verändert, denn in der Gleichung

$$c_e' = \tau \cdot c_e^{1/n}$$

kann man τ auch als das Verhältnis der Drucke inner- und außerhalb der Phase auffassen. c_e' repräsentiert dann den Druck des Gases, wenn die Menge $\tau \cdot c_e^{1/n}$ g in 1 ccm frei vorhanden wäre.

In vielen Fällen wird die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Medien durch den Bunsen'schen Absorptionskoeffizienten beschrieben. Dieser Koeffizient α bezeichnet das auf 0° und 760 mm reduzierte Gasvolumen, das von 1 ccm eines Stoffes bei der Temperatur T° und dem Gesamtdruck p mm Hg bei einem Partialdruck $p_e = 760$ mm absorbiert wird.

Beispiel: In einem Absorptionsraum herrscht bei der Temperatur von $T = 373$° ein Gesamtdruck von $p = 10$ Atmosphären, der Partialdruck (p_e) des absorbierten Gases beträgt 2 Atmosphären. 4 ccm des Gases (b) — gemessen unter dem Druck von 10 Atmosphären — sollen von 1 ccm des Absorbens aufgenommen worden sein.

Zur Berechnung des Bunsen'schen Absorptionskoeffizienten gelten dann folgende Gleichungen:

$$b \cdot p = b_0 \cdot 760 \cdot \frac{T}{273} \text{ und } b_0 : \alpha = p_e : 760 \text{ (n. Henry)}.$$

$$\alpha = \frac{b \cdot p \cdot 273}{p_e \cdot T}; = \frac{4 \cdot 10 \cdot 273}{2 \cdot 373}.$$

Ist der Partialdruck des absorbierten Gases mit dem Gesamtdruck identisch $(p = p_e)$, so ist der Bunsen'sche Absorptionskoeffizient gegeben durch

$$\alpha = \frac{b\,273}{373} = \frac{4 \cdot 273}{373} \text{ ccm/ccm}.$$

Bei der Anwendung des Bunsen'schen Absorptionskoeffizienten ist also darauf zu achten, daß sein Zahlenwert ein Gasvolumen darstellt, das — auf 0° und 760 mm reduziert — bei einem Partialdruck von 760 mm von 1 ccm des Absorbens aufgenommen wird. Ferner ist zu beachten, daß für die Berechnung dieses Koeffizienten die Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes stillschweigend vorausgesetzt wird.

Will man nun den tabellierten Bunsen'schen Absorptionskoeffizienten zur Berechnung des inneren Permeationskoeffizienten benutzen, und zwar für die Permeation eines Gases bei einer Temperatur von T°, einem Gesamtdruck von p und einem Partialdruck von p_e mm Hg, so ist nicht der Zahlenwert von α in Rechnung zu setzen, sondern das aus der obigen Gleichung berechnete Volumen b, das in seiner Bedeutung mit dem Henry'schen Verteilungskoeffizienten identisch ist — gleichgültig, ob man die absorbierte Stoffmenge in ccm/ccm oder in g/ccm mißt, sofern nur die Angabe der Behälterkonzentration in denselben Einheiten erfolgt.

[3]) In analoger Weise sprechen wir auch von einer „inneren Permeabilität δ^*_i" oder einer „inneren Permeationsgeschwindigkeit".

$$c_e' = \tau c_e \quad \text{oder}$$
$$b = \tau \cdot 1 \quad \text{oder} \quad \tau = b.$$
$$b\varrho = \tau\varrho$$

Wird aber die permeierte Gasmenge auf 0° und 760 mm reduziert, so ist statt b der Bunsen'sche Absorptionskoeffizient α zu benutzen. Drückt man die sorbierte Gasmenge in g/ccm aus, so gilt: $b' = b \cdot \varrho$.

Für ein kompaktes heterogenes Medium, das sich z. B. aus zwei verschiedenen Phasen zusammensetzt, kann der stationäre Permeationszustand durch einen einzigen Permeationskoeffizienten für viele Zwecke ausreichend charakterisiert werden. Für die exakte Beherrschung des Materietransportes im Innern des zweiphasigen Mischkörpers muß aber für jede der beiden Phasen der zugehörige innere Permeationskoeffizient ermittelt werden.

Das setzt voraus, daß die Verteilungsformel bzw. der Verteilungskoeffizient τ für jede der möglichen Phasenkombinationen in einem großen Konzentrationsintervall des permeierenden Stoffes bekannt ist. In vielen Fällen begnügt man sich jedoch mit der Ausmessung eines einzigen Verteilungsgleichgewichtes, indem man annimmt, daß der hieraus berechnete Verteilungskoeffizient sich auf ein Henry'sches Gleichgewicht bezieht.

c) Die spezifische Permeabilität $(\delta^* d)/k^*$.

α) Hat man aus Untersuchungen im homogenen System die Permeationskoeffizienten eines heterogenen Mediums für verschiedene Stoffe ermittelt (z. B. für eine Jenenser Fritte, die zwei verschieden konzentrierte Lösungen eines Stoffes trennt) und kennt man den Diffusionskoeffizienten desselben Stoffes in demselben Solvens, bei derselben Temperatur und derselben Konzentration, so bezeichnet der Quotient aus den beiden Koeffizienten die „Spezifische Permeabilität" des betreffenden Mediums.

$$(\delta^* d)/k^* = \text{Spezifische Permeabilität (dimensionslos).} \qquad (5)$$

Wenn der permeierende Stoff in dem heterogenen Medium weder räumlich noch energetisch irgendwie behindert wird, so muß der Zahlenwert dieses Quotienten unabhängig sein von der Natur des permeierenden Stoffes, von der Natur des Solvens, von der Höhe der Versuchstemperatur und von der Höhe der Konzentration, sofern die Wandsubstanz ihren völlig indifferenten Charakter beibehält und sich ihre Struktur nicht ändert.

Der Zahlenwert ist auch unabhängig davon, ob die Permeation sich im homogenen flüssigen, gasförmigen oder festen System abspielt.

Die spezifische Permeabilität muß unter den obigen Bedingungen immer kleiner als 1 sein. Sie nähert sich diesem Wert um so mehr, je größer der Volumanteil der mit dem homogenen Medium gefüllten offenen Hohlräume am Gesamtvolumen des heterogenen Mediums ist.

Ebenso wie die „Spezifische Durchlässigkeit" $Dd\eta$ bzw. $D_C d\eta$ stellt also auch die „Spezifische Permeabilität" eine wichtige Strukturkonstante für das im homogenen System untersuchte heterogene Medium dar. Gelingt es, den Struktureinfluß des Mediums auf die Diffusion richtig in Rechnung zu setzen, so muß der aus dem Diffusionskoeffizienten berechnete Permeationskoeffizient mit dem experimentell gemessenen Wert des letzteren übereinstimmen. Umgekehrt muß sich dann auch der Diffusionskoeffizient aus dem experimentell bestimmten Permeationskoeffizienten berechnen lassen. (Selbstverständlich kann man auch das heterogene Medium mit einem Stoff, dessen Diffusionskoeffizient bekannt ist, eichen, um aus Permeationsmessungen den unbekannten Diffusionskoeffizienten eines zweiten Stoffes zu ermitteln: $\delta_1^* : \delta_2^* \quad k_1^* : k_2^*$).

Beispiel: Als heterogenes Medium betrachten wir ein wassergefülltes, d cm dickes Kapillarsystem, das zwei verschieden konzentrierte wässerige Lösungen eines Stoffes trennt. Die Wandsubstanz soll für den permeierenden Stoff einen völlig indifferenten Nichtleiter darstellen und die Kapillaren sollen sich als disperse Kanäle vom Querschnitt $r^2\pi$ senkrecht zur Oberfläche (F qcm) durch die Wandsubstanz hindurchziehen.

Ihr Querschnitt soll sehr groß sein, verglichen mit dem des permeierenden Teilchens.

Der Permeationsweg ist unter diesen Verhältnissen identisch mit der Dicke des Kapillarsystems d cm und der freie Diffusionsquerschnitt pro qcm der Oberfläche (d. h. die Summe aller Porenquerschnitte pro qcm) ist zahlenmäßig dem Hohlraumvolumen (W) pro ccm des heterogenen Mediums gleichzusetzen.

Für dieses einfache Modell besteht dann folgende Berechnungsformel für den Permeationskoeffizienten:

$$\delta^* d = W k^* \text{ qcm/sec.}$$

Für komplizierter gebaute Kapillarsysteme ergeben sich — wie wir bei den Strukturberechnungen später sehen werden — andere Berechnungsformeln, die aber sämtlich den Volumanteil des Kapillarraums (W) in 1 ccm des heterogenen Mediums als wichtige experimentelle Größe enthalten.

Aus diesem Grunde muß bei den Permeationsversuchen — ebenso wie bei den früher behandelten Strömungsvorgängen — die Größe W als ein sehr charakteristisches Bestimmungsstück für die Permeation angesehen werden, dessen experimentelle Ermittlung und zahlenmäßige Angabe auch hier nie unterlassen werden darf.

β) Vollzieht sich die Permeation im heterogenen System durch ein homogenes Medium, z. B. die Permeation von Kohlensäure aus einem Luftbehälter durch eine Wasserschicht hindurch in einen zweiten Luftbehälter, so muß hier der innere Permeationskoeffizient mit dem Diffusionskoeffizienten der Kohlensäure in Wasser verglichen werden. Wenn sich in diesem Fall kein Einfluß der Phasengrenzschichten bemerkbar macht und der Verteilungskoeffizient der Kohlensäure zwischen Luft und Wasser richtig in Rechnung gestellt wurde, so muß der Zahlenwert der reduzierten spezifischen Permeabilität $= 1$ sein.

γ) Der innere Permeationskoeffizient ist ebenfalls zur Berechnung der spezifischen Permeabilität zu benutzen, wenn sich die Permeation im heterogenen System durch ein heterogenes Medium abspielt, z. B. die Permeation gasförmiger Kohlensäure durch eine mit Wasser gefüllte Jenenser Fritte. Hier gelten dann für die spezifische Permeabilität dieselben Überlegungen wie unter α).

Besteht das heterogene Medium aus mehreren Phasen, die sämtlich von der Kohlensäure durchdrungen werden, so ist für jede einzelne Phase entsprechend zu verfahren.

d) Die Austauschzahl (γ). Das Verhältnis der Stoffmengen, die sich bei einer zweiseitig binären Permeation unter gleichen Versuchsbedingungen austauschen, bezeichnen wir als die „Austauschzahl γ".

Besitzt der eine der beiden in demselben Medium gegeneinander permeierenden Stoffe die Permeabilität δ_1^* und der andere die Permeabilität δ_2^*, so ist die Austauschzahl definiert durch den Quotienten:

$$\gamma = \frac{\delta^*_1}{\delta^*_2} \text{ (dimensionslos).} \qquad (6)$$

e) Die Permeationsdichte (φ). Die Permeationsdichte bezeichnet die Stoffmenge in Gewichts- bzw. Druckvolumeinheiten, die bei der Versuchstemperatur und der herrschenden Konzentrations- bzw. Druckdifferenz durch 1 qcm in 1 Sek. hindurchtritt.

$$\varphi = \delta^* (c_e - c_a) \frac{\text{Gewicht}}{\text{qcm} \cdot \text{Sek.}} \qquad (7)$$

$$= \delta^* (p_e - p_a) \frac{\text{Druck} \cdot \text{Volumen}}{\text{qcm} \cdot \text{Sek.}}$$

Ihr reziproker Wert mißt den Permeationswiderstand $\left(\frac{1}{\varphi}\right)$. Auch diese beiden Begriffe werden häufiger gebraucht als man zunächst annimmt.

4. Die Permeabilität und der Kapillarenquerschnitt.

Solange der Kapillarenquerschnitt groß ist, verglichen mit dem der permeierenden Moleküle, wird man mit keiner merklichen Behinderung des Moleküldurchtritts zu rechnen haben, es sei denn, daß man die Gerüstsubstanz des Kapillarsystems nicht als chemisch indifferent gegen die durchtretenden Moleküle ansprechen darf. Hierdurch unterscheidet sich die Permeation wesentlich von der Schichtenströmung, die im hohen Maße von der Querschnittsgröße der Kapillaren abhängig ist ($r^2\pi$ bzw. $r^4\pi$).

Bei der Permeation tritt eine Abhängigkeit von der Querschnittsgröße erst dann in Erscheinung, wenn der Kapillarenquerschnitt von derselben Größenordnung wird wie die mittlere freie Weglänge der Moleküle. Bei weiterer Abnahme nähern wir uns dann bald einer Hohlraumweite, wo für die Permeation der Begriff des „homogenen Systems" nicht mehr anwendbar wird. Es bereitet sich in diesem Übergangsgebiet der Materietransport durch molekulare und atomare Hohlraumsysteme vor, der schließlich in die im heterogenen System sich abspielende Permeation durch kompakte Medien übergeht.

Wenn also in einem Kapillarsystem die Wand- oder Gerüstsubstanz selbst einen — wenn auch sehr schlechten — Leiter für die permeierenden Teilchen darstellt, so wird mit abnehmender Größe des Kapillarenquerschnittes einerseits der Anteil des Materiestromes, der durch die Wandsubstanz seinen Weg nimmt, immer stärker in Erscheinung treten und letzten Endes allein übrig bleiben, anderseits gewinnt aber auch der noch an anderer Stelle zu diskutierende Anteil an Bedeutung, der sich als Oberflächendiffusion auf der inneren Oberfläche des Hohlraumsystems abspielt, denn mit abnehmendem Porenradius wird das Verhältnis: Umfang/Querschnitt $= 2/r$ für die Oberflächendiffusion immer günstiger.

Die Bedeutung der von der Substanz absorbierten oder gelösten Stoffmenge wird demnach für die Geschwindigkeit des Materietransportes

immer wichtiger, je mehr sich der Querschnitt der Kapillaren verkleinert. Schließlich wird also nur der innere Permeationskoeffizient die charakteristische Geschwindigkeitskonstante darstellen.

Diese Verhältnisse sind sehr zu beachten, wenn man aus Messungen der Permeabilität (δ^*) und unter Verwendung der Formel $\delta^*\sqrt{M} = \text{const}$ nach Brintzinger das Molekulargewicht berechnet.

Bei Anwendung sehr enger Kapillarsysteme muß hier stets die innere Permeabilität $(\delta^*)_i$ ermittelt und in Rechnung gesetzt werden, sonst können erhebliche Fehler auftreten. Als Extremfall erwähnen wir hier nur die im experimentellen Teil näher beschriebene Permeation verschiedener Gase durch Gummimembranen:

Für Kohlensäure bzw. Wasserstoff beträgt der Permeationskoeffizient (δ^*d) $0{,}99 \cdot 10^{-6}$ bzw. $0{,}34 \cdot 10^{-6}$ qcm/sec. Wasserstoff permeiert also bei Nichtberücksichtigung der Absorptionsverhältnisse nur $^1/_3$ so schnell wie die Kohlensäure. Nach obiger Formel wäre dann das Molgewicht des H_2 etwa achtmal größer als das der CO_2.

Berücksichtigt man aber den Absorptions- bzw. Verteilungskoeffizienten (der für CO_2 etwa 1 und für H_2 etwa $^1/_{100}$ beträgt), so erhält man für die inneren Permeationskoeffizienten in derselben Reihenfolge:

$$(\delta^*d)_i = 1{,}04 \cdot 10^{-6} \text{ bzw. } 34{,}4 \cdot 10^{-6}.$$

Setzt man diese Werte in die obige Gleichung ein, so wird das Molekulargewicht der Kohlensäure etwa 1000mal größer als das des H_2.

Das Verhältnis der Molekulargewichte kehrt sich also in richtiger Weise um, wenn auch eine enorme Abweichung vom wahren Verhältnis der Molekulargewichte bestehen bleibt.

Nach unserer Ansicht darf man zur Berechnung von Molekulargewichten aus der obigen Formel nur solche Permeationskoeffizienten (Permeabilitäten oder Dialysekoeffizienten) einsetzen, die an relativ groben und indifferenten Kapillarsystemen gewonnen wurden (z. B. eine Jenenser Glasfritte in der Apparatur nach Northrop), in deren Kapillarräumen man noch mit freier Diffusion rechnen kann, sofern man nicht ganz zu der freien Diffusion übergeht und das Molekulargewicht nach der Exner'schen Beziehung: $k^*\sqrt{M} = \text{const}$ bestimmt.

Nach dieser Methode sind von G. Jander und Mitarbeitern von zahlreichen Stoffen die Molekulargewichte in wässeriger Lösung ermittelt worden. Die Methode ist zwar langwieriger und in analytischer Hinsicht schwieriger als die von Brintzinger und Mitarbeitern benutzte Dialysenmethode, aber sie ist innerhalb des Geltungsbereichs der Exner'schen Formel völlig einwandfrei.

Es muß aber noch auf eine Möglichkeit hingewiesen werden, die gerade die Bestimmung von „Molekulargewichten" mit Hilfe von Permeationsmethoden besonders interessant macht: Nach unserer Ansicht besteht die Möglichkeit, daß sich in mit Lösungen gefüllten engen Kapillarsystemen, sei es unter der Wirkung von Wandkräften, sei es durch erzwungene Orientierung oder sonstige Kapillarwirkungen sehr labile Molekülaggregate bilden können, die unter sonst gleichen Bedingungen außerhalb der Kapillarsysteme nicht beständig sind. Die Existenz derartiger Aggregationen nachzuweisen, was zweifellos für die Funktion der physiologischen Membranen und für die heterogene Katalyse von höchster Bedeutung wäre, ist vielleicht nur durch Messung des Permeationskoeffizienten möglich, wobei allerdings stets die Absorptionsverhältnisse quantitativ zu berücksichtigen sind.

Zusammenfassung.

1. Es wird streng unterschieden zwischen der „Diffusion" und der „Permeation". Beide Vorgänge stellen einen durch eine Konzentrationsdifferenz spontan ausgelösten und in Richtung abnehmender Konzentration verlaufenden Transport materieller Teilchen dar, aber bei der Diffusion ist dieser Transport orts- bzw. richtungsunabhängig, während er bei der Permeation orts- bzw. richtungsabhängig ist.

Die Permeation ist — kurz gesagt — eine durch die Natur, Zusammensetzung und Aufbau des Mediums modifizierte Diffusion.

2. Je nach dem Zustand des Materietransportes und seiner Richtung in bezug auf das durchwanderte Medium werden drei Permeationsarten unterschieden:

a) Der stationäre oder quasistationäre Durchtritt durch ein Medium hindurch = Diapermeation. Ein Spezialfall ist die „Dialyse".

b) Der instationäre Eintritt in ein Medium hinein = Inpermeation.

c) Der instationäre Austritt aus einem Medium heraus = Expermeation.

3. Für jede dieser drei Permeationsarten sind fünf verschiedene Permeationsformen möglich, die sich entweder im homogenen, heterogenen oder gemischten System abspielen:

a) Das heterogene Medium besteht aus kohärenter Materie, deren Wandsubstanz für den permeierenden Stoff einen absoluten Nichtleiter darstellt. Die Permeation vollzieht sich nur in den Hohlräumen, die mit derselben homogenen Phase gefüllt sind in der sich auch außerhalb des Mediums der Materietransport abspielt. Die Diapermeation in flüssiger Phase wird gewöhnlich als Dialyse bezeichnet.

Im heterogenen System sind drei Permeationsformen möglich:

b) Das homogene aus kompakter oder gasfürmiger Materie bestehende Medium ist durch eine einzige Phasengrenze bzw. Phasengrenzschicht von seiner Umgebung abgeschnitten.

c) Das heterogene aus kompakter Materie bestehende Medium besitzt eine mehrphasige Natur. Keine dieser Phasen ist mit der umgebenden Phase identisch, mindestens eine Phase stellt für den permeierenden Stoff einen Leiter dar.

e) Das heterogene Medium besitzt ebenfalls eine mehrphasige Natur, es besteht aber aus kohärenter Materie, deren Hohlräume mit kompakter Materie gefüllt sind. Keine der das Medium aufbauenden Phasen ist mit der umgebenden Phase identisch, mindestens eine Phase stellt für den permeierenden Stoff einen Leiter dar.

Im gemischten System liegt nur eine Permeationsform vor:

f) Das Medium ist wieder ein mehrphasiges Gebilde. Eine dieser Phasen ist jedoch mit der umgebenden Phase identisch (homogenes System), mindestens eine der anderen Phasen stellt für den permeierenden Stoff einen Leiter dar (heterogenes System).

4. Verschiedene Permeabilitätsbegriffe werden entwickelt und im *cg*s*-System definiert:

a) Für die Permeation im homogenen System gelten folgende Begriffe.

α) Die Permeabilität (δ^*). Sie bezeichnet die Stoffmenge (S) bzw. die Gasvolummenge (vp), die bei der Versuchstemperatur durch 1 qcm des Mediums in 1 Sek. permeiert, wenn die Konzentrationsdifferenz (c_e—c_a) bzw. die Druckdifferenz (p_e—p_a) gleich 1 beträgt.

$$\delta^* = \frac{S}{Ft\,(c_e - c_a)} \text{ oder } = \frac{vp}{Ft(p_e - p_a)} \text{ cm/sec.}$$

Die Größen c_e und c_a bzw. p_e und p_a bezeichnen die Konzentration bzw. den Druck in der umgebenden Phase.

β) Der Permeationskoeffizient ($\delta^* d$) qcm/sec. Diese Größe kennzeichnet die Permeabilität pro Einheit des Konzentrations- bzw. Druckgefälles. Sie besitzt dieselbe Dimension wie der Diffusionskoeffizient k^*.

γ) Die spezifische Permeabilität $(\delta^* d)/k^*$ (dimensionslos). Der Quotient aus dem Permeationskoeffizienten und dem Diffusionskoeffizienten stellt eine wichtige Strukturkonstante für das Permeationsmedium dar.

In dieser Form beziehen sich diese drei Begriffe streng genommen nur auf die Permeation im homogenen System.

b) Für alle Permeationen im heterogenen System können diese Begriffe zwar auch benutzt werden, will man aber die Geschwindigkeit des Materietransportes in dem Medium selbst kennen lernen, so müssen die Grenzflächen Konzentrationen c_e' bzw. c_a' statt der Behälterkonzentrationen c_e bzw. c_a in die Definitionsgleichung eingesetzt werden. Die auf diese Konzentrationen — mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten — bezogene Permeabilität wird als „innere Permeabilität" bezeichnet $(\delta^*)_i$.

In derselben Weise sprechen wir von dem „inneren Permeationskoeffizienten" $(\delta^* d)_i$ und der „inneren spezifischen Permeabilität" $(\delta^* d)_i/k^*$.

c) Die Austauschzahl γ bezieht sich auf binär zweiseitige Permeationen. Sie ist definiert durch den Quotienten:

$$\gamma = \frac{\delta^*_1}{\delta^*_2}.$$

d) Die Permeationsdichte (φ) kennzeichnet die pro qcm in Sek. permeierte Stoffmenge in Gewichts- oder Druckvolumeinheiten. Ihr reziproker Wert mißt den Permeationswiderstand.

5. Schließlich wird der Einfluß des Kapillarenquerschnittes auf die Permeabilität diskutiert und auf die Fehlerquelle hingewiesen, die bei der Berechnung von Molekulargewichten nach der Dialyse-Methode sehr zu beachten ist.

Einige Kolloidmahlversuche mit einer Kugelmühle.

Von A. H. M. Andreasen und Sören Berg unter Mitwirkung von E. Kjaer.
(Mitteilung aus dem Laboratorium für Mörtel, Glas- und Keramik an der kgl. dänischen technischen Hochschule in Kopenhagen.)

(Eingegangen am 30. Oktober 1937.)

Seitdem P. P. von Weimarn im Jahre 1910 seine Versuche zur Herstellung fester Stoffe von kolloider Feinheit durch weitgehende Zerreibung unternahm[1]), ist das Interesse für die Herstellung kolloider Stoffe in technischem Maßstabe durch weitgehende mechanische Zerkleinerung stark gestiegen. Es liegen denn auch heute als Ergebnis der hierauf gerichteten Bemühungen u. a. eine Reihe von Maschinen vor, welche mehr oder weniger die Bezeichnung „Kolloidmühle" verdienen. Eine Übersicht über das auf diesem Gebiete Geleistete ist übrigens soeben von Naske[2]) zusammengestellt worden. Die Prinzipien, welche der Konstruktion dieser Maschinen zugrundeliegen, sind entweder extreme Geschwindigkeit oder extrem lange Mahlzeiten, wobei die Zerkleinerung sich offenbar meistens durch scherende Kräfte, d. h. durch Reibung vollzieht.

Was die Verfahren betrifft, welche vornehmlich auf weitgehender, langdauernder Zerkleinerung in der Kugelmühle beruhen, soll auf Veröffentlichungen von Bergl und Reitstötter[3]) hingewiesen werden. Auch an die in der letzten Zeit erschienenen sogenannten Schwingmühlen, die für weitgehende Zerkleinerung besonders geeignet sein sollen, sei hier erinnert[4]). In allen diesen Fällen ist die Zerkleinerung offenbar auf die gegenseitige Reibung der benutzten verhältnismäßig kleinen Kugeln zurückzuführen.

Obwohl es also in der Literatur nicht an Vorschlägen für die technische Durchführung der Kolloidzerkleinerung fester Körper fehlt, sind genaue Angaben darüber, welche Ergebnisse durch die zur Verfügung stehenden Verfahren und Apparate erreichbar sind, recht spärlich. Diese Tatsache hängt wohl in erster Linie mit den Schwierigkeiten zusammen, welche der Durchführung einer genauen Feinheitsanalyse hindernd im Wege stehen.

Von den üblichen feinheitsanalytischen Methoden lassen sich bekanntlich die Verfahren, welche auf der Sedimentation einer stillstehenden Aufschlämmung des betreffenden Stoffes, also z. B. die Pipettenmethode, beruhen, gemeinhin glatt anwenden oder doch wenigstens durch besondere Ergänzungen leicht anpassen bei Stoffen von der Feinheit der gewöhnlichen Mineralfarben, d. h. bei Stoffen, wo die Hauptmenge der Substanz in der Korngröße von etwa 1—5 μ vorliegt. Haben wir es indessen mit Stoffen zu tun, wo die Hauptmenge der Substanz eine Korngröße kleiner als etwa 0,2 μ besitzt, so beginnt die Feinheitsanalyse zu versagen. Dieser Übelstand ist eigentlich nicht auf den Sedimentationsvorgang an sich zurückzuführen; denn wenn die zur Verfügung stehende Wartezeit nicht allzu karg bemessen ist, ist der Pipettenapparat stets brauchbar. Er arbeitet völlig zuverlässig, wenn man ihn in einem Raume aufstellt, wo keine allzu plötzlichen Temperaturschwankungen auftreten können, z. B. in einem Zimmer mit geschlossenen Fenstern und ohne direktes Sonnenlicht. Die Pipettenmethode läßt sich auch glatt durchführen, wenn man die Sedimentationshöhe auf ein paar Zentimeter herabsetzt, und die Wartezeit beträgt dann bei Stoffen vom spezifischen Gewicht der Gesteine höchstens eine Woche bei Messungen im Gebiet der Korngrößen von der Größenordnung um 0,1 μ. Die hier auftretenden Übelstände sind vielmehr auf die Schwierigkeiten zurückzuführen, die mit der Herstellung einer stabilen Suspension des betreffenden Stoffes verbunden sind, in welcher der Stoff wirklich als Primärteilchen vorliegt. Die sonst — jedenfalls bei Anwendung von Peptisatoren — genügende Stabilität von Suspensionen der meisten Produkte kann bei kolloid zerteilten Produkten durch die durch Abnutzung der Mahlkörper und -flächen eingeführten Verunreinigungen in hohem Maße herabgesetzt werden. Auch die Vorbehandlung der Proben spielt hier eine sehr wichtige Rolle. Es genügt beispielsweise oft eine sogar recht vorsichtig ausgeführte Trocknung, um die durch die Zerkleinerung entstandenen Primärteilchen in Aggregate umzuwandeln, die selbst durch sehr hartnäckiges Schütteln nicht wieder aufzulockern sind.

Man muß wohl auch von vornherein das Vorhandensein eines erhöhten osmotischen Druckes für die kleinsten Anteile und ein demgemäß auftretendes Anwachsen der größeren auf Kosten der

[1]) Siehe z. B. Utzino, Kolloid-Z. **32**, 149 (1923).
[2]) Naske, Kieser, Handb. d. chem.-techn. App. (Berlin 1937), 893.
[3]) Bergl und Reitstötter, Kolloid-Z. **46**, 53 (1928).
[4]) Siehe Kiesskalt, Z. Ver. dtsch. Ing. Beih. f. Verfahrenstechnik **1936**, 3.

kleineren Teilchen berücksichtigen, so wie u. a. von Hulett[5]) beschrieben worden ist, wenn man versuchen will, auch bei kolloiden Stoffen von einer definierten Feinheit zu sprechen, wie wir es heute bei Zementen, Füllmaterialien und vielen anderen Stoffen tun dürfen. Das heißt, wir müssen näher untersuchen, wieweit die Feinheit bei den hier erwähnten Stoffen eine konstante Eigenschaft darstellt.

Die vorliegende Untersuchung bezweckt vornehmlich an einigen Beispielen zu zeigen, wie man durch weitere Ausbildung der gewöhnlichen Feinheitsanalyse Steigerungen der Feinheit verfolgen kann, auch wenn es sich um eine Zerkleinerung handelt, welche kolloide Feinheit erzielen soll. Die auf diese Weise ausgeführten Feinheitsanalysen, gegen deren Richtigkeit nach Ansicht der Verfasser im großen und ganzen nichts einzuwenden ist, sollen auch einen Beitrag darstellen zur Beurteilung der technischen Möglichkeiten der Kugelmühle, sowie unsere Kenntnis über das Verhalten der kolloidzerkleinerten Produkte vermehren helfen.

Die benutzte Mühle ist in Fig. 1 dargestellt.

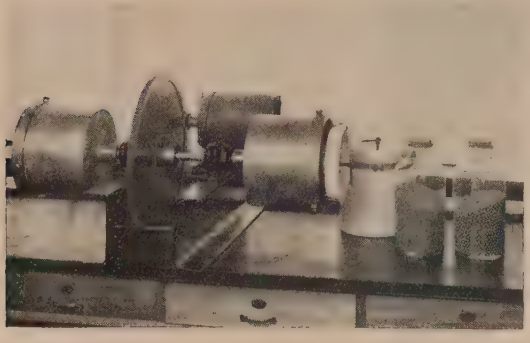


Fig. 1

Sie besteht aus zwei 5 *l*-Prozellantrommeln, Modell Berliner Staatliche Manufaktur. Der innere Durchmesser der beiden Trommeln beträgt 19,1 cm, die innere Trommellänge 16,7 cm, was einem Rauminhalt von 4,67 *l* entspricht. Die Trommeln werden in üblicher Weise durch geschliffene Porzellandeckel mit Kautschukpackung verschlossen; es wurden jedoch bei einigen Vorversuchen zwecks Beobachtung des Mahlprozesses im Mühleninneren rundgeschliffene schwere Spiegelglasdeckel zum Verschluß benutzt. Die beiden Trommeln werden in gegossenen, abgedrehten, innen mit Filz gefütterten Messinggehäusen mittels dreier gesicherter Schrauben festgehalten. Der Antrieb geschieht durch einen 0,5 PS Dreiphasenwechselstrommotor von 220 Volt mit der Umdrehungszahl von 900/min. Die Übertragung findet mittels gefräster Zahnräder statt, deren Übertragungsverhältnis gleich 1 : 10 ist. Die Drehzahl der Mühlenwelle war indessen unter den Versuchsumständen gleich 99, was in der bekannten Formel

$$n = k/\sqrt{D},$$

wo n die Drehzahl/min und D der innere Durchmesser der Mahltrommel minus demjenigen eines Mahlkörpers in m ist, einem Wert für die Konstante k gleich 42,3, d. h. eben dem kritischen Wert entspricht. Diese verhältnismäßig hohe Geschwindigkeit wurde gewählt, weil die normalerweise benutzten Geschwindigekiten wegen der Schmierwirkung des Mahlgutes sich als zu klein erwiesen. Der Kraftverbrauch bei leeren Mahltrommeln war gleich 64 Watt und während der Zerkleinerung 100 Watt.

Als Mahlkörper wurden in Schweden hergestellte Stahlkugeln für Kugellager benutzt, so daß in der einen Trommel sich Kugeln vom Durchmesser 7,94 mm, in der anderen solche vom Durchmesser 3,93 mm befanden. Das Mahlkörpergewicht in einer Mahltrommel war bei den Versuchen immer 7,8 kg, was einer Raumerfüllung (Kugeln + Zwischenräume) von 1740 ccm, d. h. von 37,3 Proz. des gesamten Trommelraumes entspricht. Die Kugeln, die anfänglich ganz glatt sind, nutzen sich beim Gebrauch ziemlich schnell ab, so daß die Oberflächen der einzelnen Kugeln bald mehrere grubenartige Flecken aufwiesen. Die Abnutzung ist bei solchen, schon gebrauchten Kugeln wesentlich stärker als bei den ganz neuen. Im folgenden wird Näheres über diese Seite der Untersuchung berichtet.

Nach einigen Vorversuchen wurde beschlossen, die Untersuchung mit folgenden zwei Stoffen durchzuführen: 1. feinzerkleinerter Schwerspat deutscher Herkunft vom spezifischen Gewicht 4,5, wie er in der Anstrichfarbenindustrie als Pigment benutzt wird, 2. feinzerkleinertes, gebranntes Eisenoxyd (Eisenoxydrot) schwedischer Herkunft vom spezifischen Gewicht 3,2, mit einem Eisenoxydgehalt von 63,6 Proz. (Rest: Kieselsäure), ebenfalls wie er für Herstellung von Anstrichfarben benutzt wird. Die Feinheitskennlinien der beiden Stoffe gehen aus Fig. 2 hervor.

Wenn die Untersuchung mit diesen beiden Stoffen, und zwar nur mit diesen beiden Stoffen unternommen wurde, so geschah dies erstens, weil es sich bei früherer Gelegenheit gezeigt hatte,

[5]) Hulett, Z. physik. Chem. **47**, 357 (1904).

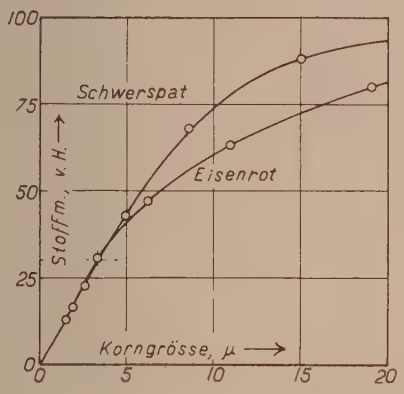


Fig. 2

daß es verhältnismäßig einfach ist, von diesen Stoffen für die Feinheitsanalysen genügend stabile Suspensionen herzustellen, und zweitens, weil wir bei Vorversuchen mit Produkten, die in einer Kugelmühle mit Porzellankugeln als Mahlkörper hergestellt worden waren, beobachtet hatten, daß die feinen Anteile bei diesen beiden Stoffen durch eine für die Entfernung des abgenutzten Eisens genügend kräftige Säurebehandlung nicht angegriffen werden, so daß sich also nach einer solchen Behandlung keine Änderungen im Verlauf der Feinheitskennlinien durch richtig ausgeführte Feinheitsanalyse zu erkennen gibt.

Die Mahlversuche wurden mit einer Stoffmenge von 1500 g Schwerspat bzw. 1500 g Eisenrot eingeleitet. Die Zerkleinerung wurde als nasse Zerkleinerung vollzogen, so daß die anfängliche Wassermenge immer 1500 ccm war. Um die Viskosität des Mahlgutes niedrig zu halten und im übrigen auch, um die Zerkleinerung zu erleichtern, wurde mit Natriumpyrophosphat peptisiert[6]), und zwar in der Weise, daß das Wasser zusammen mit dem Pyrophosphat als eine 0,01-molare Lösung zugesetzt wurde.

Während der Zerkleinerung fand immer eine bedeutende Steigerung der Viskosität statt, welche indessen durch weiteren Zusatz von Pyrophosphat und kleinen Wassermengen während des Mahlversuches wieder erniedrigt wurde, so daß der Mühleninhalt als ein Schlicker vorlag, dessen Viskosität niemals größer war als diejenige eines keramischen Gießschlickers oder diejenige des in der Portlandzement-Fabrikation erzeugten Dickschlammes. Unter den derart gewählten Zerkleinerungsbedingungen konnten die Mahlkörper auf keinen Fall in der Mühle hängen bleiben. Am Ende eines dreitägigen Mahlversuches war auf diese Weise der Wassergehalt beim Schwerspat von 50 Proz. auf 58 Proz. und die Molarität des Pyrophosphates bis auf 0,058 gestiegen. Beim Eisenrot waren die entsprechenden Zahlen 59 Proz. und 0,032.

Während eines Mahlversuches wurden Proben nach einer Mahldauer von 3 bzw. 8, 24 und 72 Stunden entnommen, so daß die Versuche mit der Entnahme der letzten Proben beendet wurden. Die entnommenen Proben betrugen jedesmal etwa 50 ccm, was einer Stoffmenge von etwa 40 g entspricht. Die Temperatur in der Mühle am Ende eines Mahlversuches wurde zu 31° bei den kleinen Kugeln und zu 35° bei den großen gemessen.

Die Feinheitsanalysen der entnommenen Proben wurden in folgender Weise ausgeführt:

Sobald eine Probe entnommen worden war, wurden etwa 15 ccm davon, d. h. die für eine Pipettenanalyse notwendige Menge mit etwa 100 ccm 0,1-mol. Pyrophosphatlösung zur Elution der vorhandenen, die Stabilität störenden Verunreinigungen eine halbe Stunde maschinell geschüttelt, zu welchem Zweck die auf diese Weise erhaltene Suspension in einen waagerecht angebrachten Glaszylinder (innerer Durchmesser 3 cm, Höhe 21 cm) eingeschlossen wurde. Die Schüttelbewegung erfolgte in der Richtung der Zylinderachse, die Hublänge war 6,5 cm und die Umdrehungszahl der Schüttelmaschine war 240/min. Die derart behandelte Probe wurde darauf in einer „Ecco-Superior-H"-Zentrifuge von der Flüssigkeit befreit, indem sie in einer Küvette (innerer Durchmesser 3,5 cm, Höhe 11 cm) bei einer Drehzahl von 3000/min geschleudert wurde, bis die überstehende Flüssigkeit gänzlich klar war. Die hierfür notwendige Zeit betrug bei den feinsten Proben etwa $^1/_2$ Stunde. Die von der Elutionsflüssigkeit befreite Probe wurde nochmals mit 100 ccm 0,1-molarer Pyrophosphatlösung eine halbe Stunde geschüttelt, wiederum zur Entfernung der Elutionsflüssigkeit zentrifugiert und dann zur Herstellung der für die Feinheitsanalyse bestimmten Suspension eine Stunde lang mit 0,003-molarer Pyrophosphatlösung geschüttelt. Die erhaltene Suspension wurde dann in den Andreasen'schen Pipettenapparat überführt, indem in demselben mit weiterer 0,003-molarer Pyrophosphatlösung bis zum gewünschten Strich aufgefüllt wurde[7]). Die Analyse wurde im übrigen in der üblichen Weise durchgeführt, und die Ergebnisse gehen aus den Tabellen I und II hervor.

[6]) Vgl. Chwala, Kolloid-Beih. **31**, 222 (1930).

[7]) Vgl. z. B. Andreasen und Berg, Z. Ver. dtsch. Chem. Beih. Nr. 14.

Tabelle I. Schwerspat.

Korngröße in 0,001 mm	0	Mahldauer in Stunden: 3		8		24		72		72
		Stoffmenge v. H.								
		Große Kugeln	Kleine Kugeln	Große Kugeln	Kleine Kugeln	Große Kugeln	Kleine Kugeln	Große Kugeln	Kleine Kugeln	Porzell.-Kugeln
15,0	88,1									
8,60	68,1									
4,91	42,6	87,0	98,6							93,0
2,66	22,3	67,3	89,7	89,5	99,5					75,0
1,52	12,9	48,1	72,2	74,3	94,2	95,0	98,5			54,3
0,853	5,48	31,8	49,0	53,3	77,3	80,7	96,3	97,3	99,5	35,7
0,478		18,4	28,6	34,6	51,1	59,3	83,4	86,3	98,3	21,6
0,271		10,6	15,9	21,2	29,9	39,6	59,5	67,0	91,6	11,8
0,152				12,5	16,1	25,0	35,6	47,0	68,7	
0,095						16,3	20,7	32,9	48,6	

Tabelle II. Eisenrot.

19,1	79,8									
10,9	63,6									
6,22	47,2	90,5	94,0	99,2	98,0					96,4
3,36	30,6	63,5	64,9	84,5	86,2	92,0	94,5			77,1
1,92	16,7	33,5	34,7	55,5	55,2	78,5	86,0	90,5	95,1	50,3
1,08	9,15	21,4	22,0	35,6	34,7	61,2	67,8	86,4	93,0	30,6
0,605		14,8	15,5	24,2	23,8	41,7	44,4	69,4	82,3	18,7
0,340		9,8	9,63	14,5	13,3	25,3	25,1	46,4	53,0	10,6
0,216						15,6	15,0	30,0	33,4	
0,120								15,1	15,6	

Unter Korngröße ist die Kantlänge des Würfels zu verstehen, welcher das gleiche Volumen wie das betreffende Korn hat.

Die gefundenen Ergebnisse werden weiterhin in Kurven dargestellt, indem die Kennlinien der gemahlenen Stoffe in den Fig. 3 und 4 gezeichnet sind.

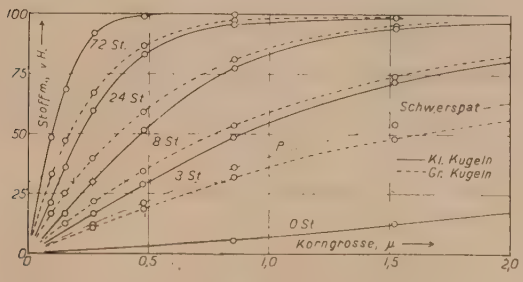


Fig. 3

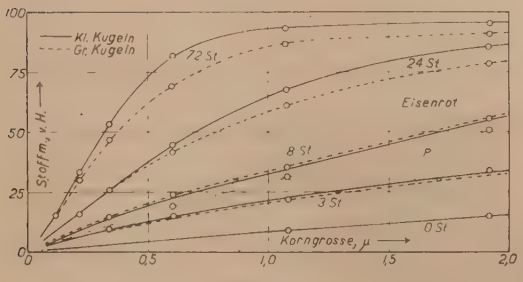


Fig. 4

Es zeigte sich, daß das Eisen der Mahlkugeln während der Zerkleinerung allmählich in das Mahlgut überging, so daß der ursprünglich ganz weiße Schwerspat am Ende der Vermahlung eine graue Farbe angenommen hatte. Durch Wägung der Kugelmenge vor und nach dem Versuche fanden wir, daß bei der Zerkleinerung von Schwerspat unter Verwendung der großen Kugeln eine Menge von 18 g Eisen und mit Benutzung der kleinen Kugeln eine solche von 16 g Eisen abgenutzt war, so daß das Mahlgut einen Eisengehalt von 1,3 bzw. 1,1 Proz. aufwies. Die entsprechenden Zahlen sind bei Eisenrot 56 und 44 g Eisen, was einem Eisengehalt des Mahlgutes von 4,0 bzw. 3,1 Proz. entspricht.

Um besser beurteilen zu können, in wie hohem Maße die gefundenen Resultate wirklich als richtiger Ausdruck für die erzielten Feinheiten aufzufassen sind, wurden mit den durch 72stündige Vermahlung erhaltenen Proben einige weitere Untersuchungen angestellt:

Bei früheren Untersuchungen hatte sich gezeigt, daß abgenutztes Eisen kaum eine Koagulation verursachen kann, wenn die Suspension für die Analyse frisch zubereitet worden war, wohingegen eine Bildung von Eisenhydroxyd durch allmähliche Oxydation auf die Stabilität

störend wirkte. Da nun die Analysen bei der vorliegenden Untersuchung meistens vier Wochen dauerten, führten wir einige Feinheitsanalysen durch, bei welchen das Eisen durch vorsichtige Auflösung entfernt worden war. Nach einigen Vorversuchen entschlossen wir uns, das Eisen bei Raumtemperatur mit mäßig starker Schwefelsäure zu entfernen. Die Beseitigung des Eisens ging im einzelnen sowohl bei Schwerspat als auch beim Eisenrot in folgender Weise vor sich.

Die für die Pipettenanalyse bestimmte Stoffmenge (ca. 15 g Mahlgut mit einem Gehalt an Trockensubstanz von ca. 7 g und ca. 8 g Wasser) wurden mit einer Menge von 8 n Schwefelsäure versetzt, welche etwa 50 Proz. größer war als die zur Überführung des im Natriumpyrophosphat enthaltenen Natriums, sowie des abgenutzten Eisens in bzw. Natriumsulfat und Ferrisulfat notwendige Menge. Die derart zugesetzte Menge betrug 1—3 ccm pro Probe, und die Endkonzentration der freien Schwefelsäure war hiernach 0,5—1,5 n. Man konnte bei den gewählten Versuchsbedingungen beim Schwerspat beobachten, wie sich etwa im Verlauf einer halben Stunde die ursprüngliche, weiße Farbe wiederherstellte. Die Proben wurden zur Entfernung des Eisens mit der zugesetzten Säuremenge eine halbe Stunde mechanisch geschüttelt, worauf zentrifugiert wurde. Die weitere Behandlung war dieselbe wie bei den nicht vom abgenutzten Eisen befreiten Proben. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle III hervor und können ohne weiteres mit den in Tabelle I und II aufgeführten Ergebnissen bei den Proben, bei welchen das abgenutzte Eisen nicht entfernt wurde, verglichen werden. Wie man sieht, stimmen die Feinheitskennlinien mit aller wünschenswerten Genauigkeit überein. Dieser Umstand muß offenbar dahin gedeutet werden, daß die gefundenen Feinheitslinien tatsächlich richtig sind.

Tabelle III.

Mahldauer 72 Stunden.

Korngröße in 0,001 mm	Stoffmenge v. H. Große Kugeln	Kleine Kugeln
	Schwerspat	
0,853	97,8	100
0,478	88,3	98,8
0,271	69,2	92,1
0,152	49,0	66,3
0,095	33,8	44,0
	Eisenrot	
1,08	89,0	97,9
0,605	69,8	85,1
0,340	46,8	52,9
0,216	30,0	31,1
0,120	13,6	14,8

Wie bereits früher bemerkt wurde, wurden auch einige Mahlversuche mit gewöhnlichen Porzellankugeln (Durchmesser etwa 22 mm) ausgeführt. Es zeigte sich dabei, daß die erzielte Feinheit ganz gering war im Vergleich mit den durch Zerkleinerung mit kleinen Stahlkugeln erzeugten Feinheiten. Dies geht aus den beiden letzten Kolonnen der Tabellen I und II hervor, sowie aus den beiden strich-punktierten, mit P bezeichneten Kurven in Fig. 3 und 4, durch welche die Ergebnisse von zwei Produkten wiedergegeben sind, welche 72 Stunden zerkleinert wurden. Die Stoff- und Wassermengen waren hier die gleichen wie bei den Versuchen mit Stahlkugeln. Auch das Volumen der Porzellankugeln war das gleiche, was einem Mahlkörpergewicht von 2,30 kg entspricht. Unter diesen Umständen war der Energieverbrauch der Mühle 80 Watt.

Um zu prüfen, wieweit die erzeugten Feinheiten konstant sind, oder ob nicht bei der nassen Aufbewahrung eine allmähliche Vergröberung des Stoffes eintritt, wurden zwecks Vergleich mit den Ergebnissen der Analysen der frischzerkleinerten Produkte auch Analysen vom abgenutzten Eisen befreiter Proben nach zweimonatlicher Aufbewahrung ausgeführt. Es zeigte sich, daß weder bei dem 72 Stunden mit kleinen Stahlkugeln vermahlenen Schwerspat noch bei dem in gleicher Weise behandelten Eisenrot eine Vergröberung zu erkennen war, indem die Analysen gut mit den früheren übereinstimmten.

Wie stimmt indessen diese Tatsache mit den früher von Hulett[8]) gefundenen Ergebnissen überein? Es sei daran erinnert, daß dieser Forscher gefunden hat, daß z. B. feinzerkleinerter Schwerspat in den ersten Minuten eine höhere Löslichkeit in Wasser zeigt als gewöhnlicher Schwerspat. Auf Grund dieses Effektes, welcher durch einen höheren osmotischen Druck der kleineren Kristalle gegenüber den größeren erklärt werden konnte, ganz wie bei Flüssigkeitströpfchen der Dampfdruck mit der Krümmung wächst, konnte Jones[9]) eine definierte Oberflächenenergie bei den festen Körpern berechnen, die bei Schwerspat etwa gleich 1300 Dynen, d. h. etwa gleich dem 16fachen derjenigen des Wassers ist. Wenn wir indessen kein Anwachsen der gröberen Körner auf Kosten der kleineren gefunden haben, steht dies keineswegs notwendigerweise im Widerspruch zu den von Hulett gefundenen Ergebnissen, denn erstens hört der von ihm gefundene Effekt nach etwa einem Tag auf, so daß

[8]) Siehe Fußnote 5.
[9]) Jones, Z. physik. Chem. **82**, 448 (1913).

wir ihn bei unseren Messungen überhaupt nicht bestätigen konnten, und zweitens ist es wohl richtiger, den gefundenen Effekt nicht ganz einfach auf Oberflächenkrümmung der festen Partikeln zurückzuführen, sondern eher auf oberflächliche Kristallgitterverletzungen, die also schon im Laufe einer einige Stunden langen Berührung mit dem Lösungsmittel im großen und ganzen ausheilen[10]).

Wie man sieht, ist es durch die gewählten Zerkleinerungsbedingungen gelungen, nach dreitägiger Vermahlung beim Schwerspat 50 Proz. und beim Eisenrot 13 Proz. des Stoffes in kolloide Feinheit zu überführen, wobei der hierfür notwendige Arbeitsaufwand 2,4 KWh (netto 0,8 KWh), pro kg Stoff betrug. Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, daß das Eisenrot einen größeren spezifischen Mahlwiderstand besitzt als der Schwerspat. Auch an den bei Eisenrot als etwa dreimal so groß wie bei Schwerspat gefundenen Verschleiß der Mahlkugeln muß in dieser Verbindung erinnert werden.

Die Ergebnisse ermöglichen indessen eine, wenn auch nicht allzu scharfe Prüfung des Rittinger'schen Gesetzes. Rechnen wir damit, daß die gefundenen Kennlinien, die sich auf gleiche Stoffart und gleiche Kugelgröße beziehen, einander ähnlich sind, so läßt sich die Gültigkeit des Gesetzes prüfen, indem, wie der eine von uns früher gezeigt hat[11]), bei ähnlichen Feinheitskennlinien die reziproken Werte der Abszissen zu Punkten mit gleicher Ordinate sich direkt wie die spezifischen Oberflächen der betreffenden Produkte verhalten. Nach Rittinger's Gesetz wächst ja die Gesamtoberfläche linear mit dem Energieaufwand, und zu seiner Prüfung stehen also die durch die vorliegende Untersuchung gewonnenen Kennlinienscharen (mit 4 Kennlinien in jeder Schar) zur Verfügung.

In Tabelle IV sind die reziproken Werte der für die 30 Proz. Stoffmenge bezeichnenden Ordinaten abgelesenen Abszissen aufgeführt, indem jedoch der reziproke Wert der entsprechenden Abszisse für das Ausgangsprodukt abgezogen ist. In Fig. 5 sind diese Werte, d. h. die relativen Oberflächenvergrößerungen als Funktion der Mahldauer abgebildet.

Tabelle IV.
Relative Oberflächenvergrößerung.

Mahldauer in Stdn.	Schwerspat Große Kugeln	Schwerspat Kleine Kugeln	Eisenrot Mittel
3	0,95	1,66	0,30
8	2,20	3,40	0,88
24	5,26	7,50	2,27
72	11,3	16,7	4,70

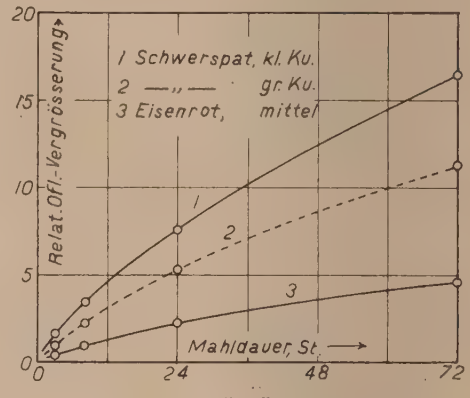


Fig. 5

Der krummlinige Verlauf der derart gezeichneten Kurven gibt deutlich zu erkennen, daß Rittinger's Gesetz nicht erfüllt ist, indem es, wie man sieht, verhältnismäßig leichter ist, bei den kleineren Feinheiten neue Oberflächen zu erzeugen als bei den größeren. Eigentlich sollte hier für die durch Probenahme aus der Mühle entfernten Stoffmengen korrigiert werden. Diese Korrektion ist am größten bei den 72 Stunden zerkleinerten Produkten, wo sie eine 7proz. Verminderung der relativen spezifischen Oberflächenvergrößerung bedeutet. Wie man sieht, bedeuten diese Korrektionen eine noch größere Abweichung von dem Rittinger'schen Gesetz.

Zusammenfassung.

Es werden einige Mahlversuche mit einer Laboratoriums-Kugelmühle, in der als Mahlkörper ganz kleine Stahlkugeln verwendet werden, beschrieben. Die Mahlgüter waren erstens Schwerspat und zweitens Eisenrot, und es wurden beispielsweise bei dreitägiger nasser Zerkleinerung von Schwerspat 50 Proz. des Mahlgutes in kolloide Feinheit überführt. Die Technik der zur Verfolgung der Feinheitssteigerung ausgeführten Feinheitsanalysen wird näher beschrieben und die gefundenen Ergebnisse näher diskutiert, indem sie u. a. zur Beleuchtung der Gültigkeit des Rittinger'schen Gesetzes rechnerisch behandelt werden.

[10]) Vgl. Balarew, Z. anorg. Chem. **163**, 213 (1927).

[11]) Andreasen, Trans. ceram. Soc. Wedgwood Bicentinary **29**, 239 (1930).

Zur allgemeinen Chemie der Kolloid-Kolloidreaktionen, VI.

Mechanismus der Schutzkolloidwirkung von höheren Kohlehydraten.

Von Wolfgang Pauli und Walter Kitaj.

(Aus dem Institut für medizinische Kolloidchemie der Universität Wien.)

(Eingegangen am 7. Dezember 1937.)

In auffallendem Gegensatze zu der Tatsache, daß die Schutzkolloidwirkung, von einer lange verschollen gebliebenen Beobachtung Faraday's an einer Goldsol-Gelatine-Mischung (1857) abgesehen, bereits im Jahre 1897 von A. Lottermoser[1]) (mit E. v. Meyer) am Silbersol und von R. Zsigmondy[2]) 1901 am Goldsol wiedergefunden und von letzterem durch mannigfache Erfahrungen bereichert wurde, steht die Feststellung, daß ein näherer Einblick in den Mechanismus der Schutzwirkung erst in den letzten Jahren angebahnt erscheint, zu dessen Vertiefung noch ein beträchtlicher Aufwand weiterer Forschungsarbeit erforderlich sein wird. Die Ursache dieser langjährigen Arbeit im theoretischen Dunkel darf darin erblickt werden, daß sämtliche Untersuchungen von Zsigmondy, so wertvoll deren Ergebnisse für eine erste Orientierung und technische Auswertung gewesen sind, an einem nicht genügend reinen und im elektrochemischen Aufbau nicht erkannten kolloiden Material, seinem Formolgoldsol[3]), ausgeführt wurden. So kam dieser Forscher dazu, schließlich die Schutzwirkungen als jene Kolloidreaktionen zu klassifizieren[4]), bei denen weder elektrische Ladung noch chemische Reaktion in Erscheinung tritt. Schon in der ersten Mitteilung dieser Reihe[5]) konnte jedoch gezeigt werden, daß auch die Schutzwirkung gleich allen anderen Kolloidreaktionen auf eine elektrochemisch-konstitutiv verständliche Wechselwirkung zurückgeführt werden kann. Voraussetzung für jeden Fortschritt in unserer Erkenntnis muß jedoch die Verwendung hochgereinigter, elektrochemisch definierter Kolloide bilden, eine Bedingung, die wie in den vorangehenden[5]) auch in den folgenden Versuchen eingehalten wurde.

Vor der Erörterung der Ergebnisse soll nur ein kurzer Überblick über die im Verlaufe der bisherigen Arbeiten des Institutes entwickelte Auffassung der hierher gehörigen Erscheinungen gegeben werden.

Daß es beim Auftreten einer Schutzwirkung zur Vereinigung der Teilchen eines weniger stabilen lyophoben mit einem stabileren lyophilen Kolloid kommt, darf heute als außer Diskussion stehend gelten, ebenso, daß die Teilchenvereinigung so zustande kommen muß, daß das Aggregat die Eigenschaften des beständigeren Kolloides gewinnt. Für Zsigmondy's angeführte Klassifikation der Schutzreaktion war wohl vor allem maßgebend, daß negative Kolloide wie Goldsole u. a. durch anscheinend gleichgeladene Kolloide wie z. B. Eiweißkörper oder Pflanzengummiarten geschützt werden können.

Nun lagen schon aus dem Jahre 1912, damals nur an durch weitgehende Dialyse gereinigten Eiweißkörpern einerseits mit einer größeren Anzahl ebenso gereinigten negativen und positiven lyophoben Kolloiden anderseits, eingehende Untersuchungen[6]) vor, nach welchen diese reinen Kolloide miteinander stets flocken. Dieses Verhalten konnte dann weiter an solchen mit Elektrodialyse (E.D.) und Elektrodekantation (E.Dek.) hochgereinigten lyophoben Solen mit ebenso gereinigten Proteinen bestätigt werden. Demnach ist es z. B. in diesem Falle gar nicht möglich, von den Proteinen allgemein als Schutzkolloiden zu sprechen. Eine Schutzwirkung kann hier nämlich in der Regel erst zustandekommen, wenn gleichzeitig Elektrolyte, vor allem Neutralsalz oder unter Umständen Säuren oder Laugen anwesend sind.

Dieses Verhalten beruht nach Pauli[7]) darauf, daß die reinen wasserlöslichen Proteine amphotere Elektrolyte darstellen, deren positive Gruppen mit den aufladenden ionogenen Komplexen zugesetzter negativer Lyophoben reagieren, während die negativen Gruppen der Proteine die Vereinigung mit den Teilchen positiver Sole vermitteln. Damit wird unter Aufhebung des überwiegend zwitterionischen Charakters zugleich die Ladung der den angelagerten

[1]) A. Lottermoser und E. v. Meyer, Z. prakt. Chem. (2) **56**, 241 (1897); **57**, 540 (1898).

[2]) R. Zsigmondy, Z. analyt. Chem. **40**, 697 (1901).

[3]) Auf Grund unserer heutigen Erfahrungen an hochgereinigten Goldsolen [Pauli, Naturwiss. **20**, 551 (1932); Pauli und E. Russer, Kolloid-Z. **58**, 22 (1932); Pauli, Russer und E. Brunner, Kolloid-Z. **72**, 26 (1935)] darf Zsigmondy's Formolgoldsol nur zu $^1/_{5000}$ seiner Leitfähigkeit elektrochemisch aus dem Sol bestehend angesehen werden, den übrigen Anteil, das 5000fache, stellen die Verunreinigungen dar.

[4]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Auflage, 1. Teil (Leipzig 1925), 226.

[5]) W. Pauli, und E. Weiß, Biochem. Z. **203**, 104 (1928); W. Pauli und L. Singer, ibid. **244**, 76 (1932); K. Ogiu und W. Pauli, ibid. **250**, 535 (1932); W. Pauli, E. Russer und G. Schneider, ibid. **269**, 158 (1934); W. Pauli, C. r. Carlsberg Lab. **1938**, Festschrift für S. P. L. Sörensen.

[6]) W. Pauli und L. Flecker, Biochem. Z. **41**, 461 (1912).

[7]) Die Ansicht von Zsigmondy [Zsigmondy-Thiessen, Das kolloide Gold (Leipzig 1925)], daß die azidoiden reinsten Sole durch die H-Ionen das Eiweiß zum Hervorbringen der Kolloid-Kolloidflockung erst positivieren müssen, erscheint durch die vorausgegangenen Untersuchungen dieser Reihe an exakt neutralisierten reinsten Lyophoben widerlegt.

Proteinteilchen nach der Kolloidreaktion verbliebenen sauren bzw. basischen Gruppen durch den eintretenden Dissoziationsrückgang im allgemeinen vernichtet. Das Aggregat fällt aus und bleibt auch im Überschuß des nativen Proteins geflockt. Durch zugesetzte Elektrolyte kommt es zum Auftreten einer Schutzwirkung, also zur Stabilisierung des Aggregates, wenn dieselben eine gesteigerte Aufladung des mit dem lyophoben Kolloid verbundenen Proteinanteils bewirken, z. B. durch das zugefügte Neutralsalz undissoziierte Karboxylgruppen zur Ionisation gebracht werden.

Die angeführten Erfahrungen lehren zugleich, daß eine zweifache Schutzwirkung unterschieden werden muß. 1. Eine gegen eine wechselseitige Flockung zwischen den beiden Kolloiden gerichtete und 2. eine Schutzwirkung gegen die Koagulation des lyophoben Kolloides durch Elektrolyte. Beide Schutzwirkungen müssen stets auseinander gehalten werden, wenn sie auch, wie in dem Falle der Proteine, unter Umständen vereint auftreten können.

Gegen Kolloid-Kolloidflockung, die auf ausreichender, wechselseitiger Ladungsvernichtung beruht, kommt im allgemeinen eine Schutzwirkung durch Auftreten eines Ladungsüberschusses am Aggregat zustande, z. B. wenn eines von zwei entgegengesetzt, streng einsinnig geladenen Kolloiden stärker überwiegt. Das Ausbleiben der flockenden Elektrolytwirkung auf das lyophobe Kolloid erfolgt, sobald die Oberfläche des Aggregates in genügendem Ausmaße aus dem entsprechend stabileren lyophilen Kolloid besteht.

Für die Proteine würde sich nach dem bisher erwähnten ergeben, daß ihre unter Umständen auftretende Schutzwirkung als Kolloid-Kolloidreaktion, und das ist ein wesentlicher Punkt der Erklärung von W. Pauli, primär auf einer Reaktion zwischen bestimmten Gruppen an der Oberfläche der Teilchen der beiden Kolloide beruht. Ganz im Sinne dieser Auffassung konnte der Beweis[8]) erbracht werden, daß analoge Verhältnisse auch bei gewissen Pflanzengummiarten wie Gummiarabikumsol (G.a.) vorliegen müssen. Wählt man etwa als lyophobes Sol das durch E.D. und E.Dek. aus Kongorot gewonnene, außerordentlich reine, scharf definierte Kongoblausol, so findet eine Schutzwirkung durch ein mittels E.D. gereinigtes, bis auf einen entsprechend geringen Rest entaschtes G.a. überhaupt nicht statt. Eine solche besteht jedoch bei nicht entaschtem Rohgummisol oder nach Behandlung des gereinigten G.a. mit ZnO, MgO oder mit der Asche von Rohgummi. G.a. ist eine Polyuronsäure mit einer Karboxylgruppe auf je sieben Monosen seiner Hauptvalenzkette[9]). In dieser fehlen nach der Reinigung positive Gruppen und die Vereinigung mit den aufladenden Sulfogruppen des negativen Kongofarbsoles würde hier nur durch Vermittlung von neutralisierenden 2- oder mehrwertigen Kationen erfolgen, welche an der Hauptvalenzkette des G.a. sitzen.

An Erfahrungen dieser Art knüpft die vorliegende Untersuchung an, welche an hochgereinigten Dextrin- und G.a.-Solen in Kombination mit Eisenhydroxyd- sowie Sb_2S_3-Solen von einem Reinheitsgrad ausgeführt wurde, der bis vor kurzem nicht zur Verfügung stand.

I.

Material und Methodik.

Herstellung der Sole[10]).

1. FeO · OH-Sol. 200 ccm 1/mol. $FeCl_3$-Lösung (54 g/200 ccm) werden in 2500 ccm siedendes Wasser eingetragen (2 Tropfen pro sec), nach Auskühlen im Faltendialysator dialysiert und dann im 3-Liter-Elektrodialysator mit Umpolen (6 min) der Elektrodekantierung unterworfen (bei 30 Volt). Während der 12 Schichtungen wurde die Spannung auf 50 Volt erhöht.

Zur Bestimmung des Fe-Gehaltes wurden 10 ccm Sol mit einigen Tropfen konz. HCl unter Erhitzen zerstört, mit festem Na_2CO_3 fast neutralisiert, dann in der Hitze mit konz. NH_3 gefällt und heiß durch Schwarzband filtriert. Nach gutem Nachwaschen mit heißem NH_3haltigem H_2O wurde getrocknet, verascht und das entstandene Fe_2O_3 gewogen (Doppelbest.).

2. Sb_2S_3-Sol. Man löst 1 g Sb_2O_3 + 1 g Weinsäure auf 1 Liter H_2O, läßt 3 Stunden am Rückflußkühler kochen, abkühlen und filtriert ab. Dann leitet man H_2S ein (3 Stdn.). H_2S wird mit Luft verdrängt und das Sol elektrodekantiert. Zur Gewinnung größerer Mengen (300 ccm Sol) müssen ca. 15 Liter mittels E.Dek. konzentriert werden. Die Spannung beträgt 30—50 Volt. Das Sol ist vollständig klar.

3. Gummiarabikum[11]). Gummi acaciae electiss. albiss. wurde kalt in aqu. dest. gelöst, 7 Tage unter anfänglichem Essigsäurezusatz ($1 \cdot 10^{-2}$ n Endkonz.) bei 30—110 Volt, nach frischem Essigsäurezusatz 10 Tage von 30—220 Volt elektrodialysiert.

4. Dextrin. Dextrinum puriss. alcohole praecip. wurde als 5proz. Lösung kalt bereitet, zur Endkonzentration $1 \cdot 10^{-2}$ n Essigsäure versetzt und durch 14 Tage der E.Dial. unterworfen (von 10—220 Volt steigend).

[8]) W. Pauli, E. Russer und G. Schneider, Biochem. Z. **269**, 158 (1934).

[9]) W. Pauli und L. Palmrich, Kolloid-Z. **79**, 63 (1937); W. Pauli und E. Ripper, Kolloid-Z. **62**, 162 (1933), daselbst Literatur.

[10]) FeO · OH-Sol: H. Neurath und W. Pauli, Z. physik. Chem. Abt. A. **163**, 351 (1933); W. Pauli und H. Neurath, Kolloid-Z. **70**, 135 (1935); W. Pauli und M. Alpern, ibid. **76**, 130 (1936); Sb_2S_3-Sol: W. Pauli, W. Kölbl, A. Laub, Kolloid-Z. **80**, 175 (1937).

[11]) Siehe Fußnote 9.

5. Neutralisierte Schutzsole. Dextrin und G. a. wurden mit NaOH bzw. $Ba(OH)_2$ bis $p_H = 7$ neutralisiert (potentiom. Titration).

6. Konzentrierte Schutzsole. Dextrin (bzw. G.a.) wurden bei ca. 50° zur Einengung der Vakuumdestillation unterworfen, während Waschflaschen mit: $KMnO_4$, H_2SO_4, NaOH und H_2O zur Reinigung des Luftstromes vorgeschaltet waren. In allen Versuchen wurde Leitfähigkeitswasser von $\varkappa = 1 \cdot 10^{-6}$ r. O. verwendet.

Charakteristik der Sole.

1. Sb_2S_3-Sol, Trockenrückstand: 9,63 g/Lit.; Molarität des Sols (bezogen auf Sb_2S_3) 0,02866 mol. $\varkappa = 8{,}57 \cdot 10^{-5}$ r. O., obere Schicht hatte $\varkappa = 3{,}73 \cdot 10^{-6}$ r. O. Bei den Versuchen wurde das Sol auf 1 : 100 Endkonzentration verdünnt (auf 0,00963 Proz.). Bei der konduktometrischen Titration fanden sich in guter Übereinstimmung mit dem $\varkappa$-Werte $2{,}1 \cdot 10^{-4}$ n H^+ gegen NaOH und, entsprechend mitreagierenden oxydischen Gruppen, $3{,}0 \cdot 10^{-4}$ n gegen $Ba(OH)_2$. Kolloidäquivalent: K = **136** bezogen auf Sb_2S_3. Schwellenwerte siehe Tabelle V.

2. $FeO \cdot OH$-Sol: 0,74 Proz. Fe = $3{,}99 \cdot 10^{-1}$ n $Fe^{\cdots}$, $\varkappa = 4{,}75 \cdot 10^{-6}$ r. O., $p_H = 6{,}2$ (Chinhydron), die obere Schicht hatte: $\varkappa = 4 \cdot 10^{-6}$ r. O., $p_H = 5{,}9$, $K \approx 3300$ bezogen auf $FeO \cdot OH$. Zu den Versuchen wurde das Sol 1 : 30 auf 0,0246 Proz. Endkonz. verdünnt.

3. Gummiarabikum-Sole. Tabelle I.

Nr.	Proz.	$\varkappa \cdot 10^3$	a_H	p_H	η(Visk.)	Herstellung
1	3,0	1,1	$4{,}26 \cdot 10^{-3}$	2,37	1,63	E.D.
2	4,6	1,6	$5{,}25 \cdot 10^{-3}$	2,28	—	E.D.
3	4,1	2,6	$1{,}26 \cdot 10^{-3}$	2,9	2,0	nicht E.D.
4	12,0	2,9	$6{,}31 \cdot 10^{-5}$	4,2	—	nicht E.D.
5	2,2	0,5	—	7,0	1,74	G.a.[1] mit $Ba(OH)_2$ neutralisiert.
6	13,3	2,8	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	2,0	1,60	G.a.[1] Vakuumkonzentration.
7	3,0	1,1	—	7,0	2,60	G.a.[1] mit NaOH neutralisiert.
8	3,3	1,2	$3{,}9 \cdot 10^{-3}$	2,4	—	E.D.

4. Dextrin-Sole. Tabelle II.

Nr.	Proz.	$\varkappa$	a_H	p_H	Herstellung
1	2,4	$7{,}5 \cdot 10^{-5}$	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$	3,66	E.D.
2	16,0	$4{,}3 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	2,75	E.D. Vakuumkonzentration.
3	36,3	$7{,}2 \cdot 10^{-4}$	$6{,}3 \cdot 10^{-3}$	2,2	E.D. Vakuumkonzentration.
6	4,0	$2{,}85 \cdot 10^{-4}$	$3{,}9 \cdot 10^{-7}$	6,4	nicht E.D.
7	16,7	$8{,}0 \cdot 10^{-4}$	—	6,0	nicht E.D. Vakuumkonzentr.
8	24,0	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	—	7,0	D^{111} mit NaOH neutralisiert.
11	2,8	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$	3,3	E.D.

Bestimmung der Flockungswerte.

Es wurden 10 cm lange Proberöhrchen aus Jenaer Glas von 1 cm Durchmesser verwendet, die mechanisch dann mit Soda gereinigt sowie gedämpft wurden.

In eine Reihe Eprouvetten wurden Salzlösung und Wasser einpipettiert, in eine zweite Reihe kam das Sb_2S_3-Sol + Dextrin (G. a.), dann wurden die Lösungen, die immer auf 2 ccm Endvolum berechnet waren, aus beiden Proberöhrchen vereinigt und achtmal zur Mischung umgegossen. Nach 24 Stunden wurden die Reihen abgelesen. Am besten unterschied man die Trübungen in Durchsicht bei elektrischem Licht gegen schwarzes Papier.

Da das $FeO \cdot OH$-Sol mit G.a.-Sol Fällung gibt, mußte in die eine Reihe Eprouvetten nur das Fe-oxyd-Sol gegeben werden (das Schutzkolloid kam zur Salzlösung).

Die Sole und Salzlösungen wurden stets im Jenaer Kolben mit Außenschliffverschluß, die Lyophilen mit Kampfer und Thymol im Kühlraum bewahrt. Die Lösungen wurden gravimetrisch gestellt.

Die Wanderungsbestimmungen wurden im Pauli-Landsteiner Überführungsapparat ausgeführt. Die Viskositäten wurden in Ostwald's Viskosimeter bei 25° gemessen.

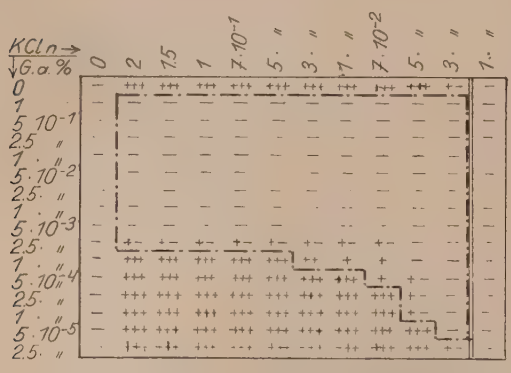
II.

a) Antimontrisulfid- und G.a.-Sol.

Das hochgereinigte azidoide G.a.-Sol zeigt eine starke Schutzwirkung auf das reine Sb_2S_3-Sol gegen Elektrolyte, die in gleicher Weise in die höchsten verwendeten Salzkonzentrationen (2 n) von KCl, $BaCl_2$ und $La(NO_3)_3$ reicht. Der Schutz ist noch bei einem Gehalt an $1 \cdot 10^{-2}$ Proz. G.a. vollständig, aber nahe dem Schwellenwerte der Elektrolytflockung ($5 \cdot 10^{-2}$ n KCl) noch bei $5 \cdot 10^{-5}$ Proz. des reinen azidoiden G.a.-Sols deutlich erkennbar. Erwartungsgemäß gibt es keine wechselseitige Flockung der beiden gleichgeladenen Kolloide. Ferner fehlt jede Sensibilisierung, also Verstärkung der Flockung durch Elektrolyte, bei Zusatz kleiner Mengen des lyophilen Sols. Wir bringen als Beispiel für den Gang der Schutzwirkung folgende Tabelle.

Zwischen elektrodialysiertem azidoiden und dem unbehandelten G.a. ließ sich kein Unterschied im Ausmaß der Schutzwirkung auf Sb_2S_3 gegen KCl erheben.

Tabelle III. Sb_2S_3-Sol + KCl + G.a.[1].*)



*) Zeichenerklärung zur Tabelle:

+ + + komplette Flockung (überstehende Flüssigkeit klar),

· + · unvollständige Fällung (überstehende Flüssigkeit trüb),

\+ stark trübe Lösung ohne Niederschlag,

+— schwach trübe Lösung ohne Niederschlag,

— völlig klare Lösung ohne Niederschlag.

Die Salzlösungen sind in Normalitäten, die G.a.-Konzentrationen in Prozenten angegeben. Schutzzone eingerahmt.

Die Tabelle IV betrifft die Schutzwirkung gegen $La(NO_3)_3$ an reinstem, mit $Ba(OH)_2$ zum $p_H = 7$ neutralisierten G.a. Dieses läßt gegen $La(NO_3)_3$ in der Nähe des Schwellenwertes der Flockung ($3 \cdot 10^{-5}$ n La) noch bei $\mathbf{5 \cdot 10^{-7}}$ Proz. G.a.^{Ba} eine merkliche Schutzwirkung erkennen (vgl. auch Tabelle V).

Eine weitere Erfahrung ist völlig neu und wird uns gesteigert beim Dextrin begegnen. Steigt man — bei Konstanthalten der schützenden Grenzkonzentration $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ Proz. G.a. — von niederstem gegen hohen Salzgehalt auf, so findet sich bis zum Bereich $5 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ n Salz eine erwartungsgemäße Abnahme der Schutzwirkung, also Zunahme der Trübung. Bei Konzentrationen darüber hinaus wird jedoch paradoxerweise die eintretende Trübung wieder geringer. Die Schutzwirkung geht also für den gleichen G.a.-Zusatz bei mittlerem Salzgehalt durch ein Minimum und nimmt dann wieder zu. Dieses in der Tabelle IV für G.a.^{Ba} [mit $Ba(OH)_2$ neutr.] wiedergegebene Verhalten kehrt auf $La(NO_3)_3$-Zusatz sowohl beim reinsten sauren G.a., wie bei solchem mit NaOH neutralisierten

Tabelle IV. Sb_2S_3-Sol + $La(NO_3)_3$ + G.a.^{Ba}.

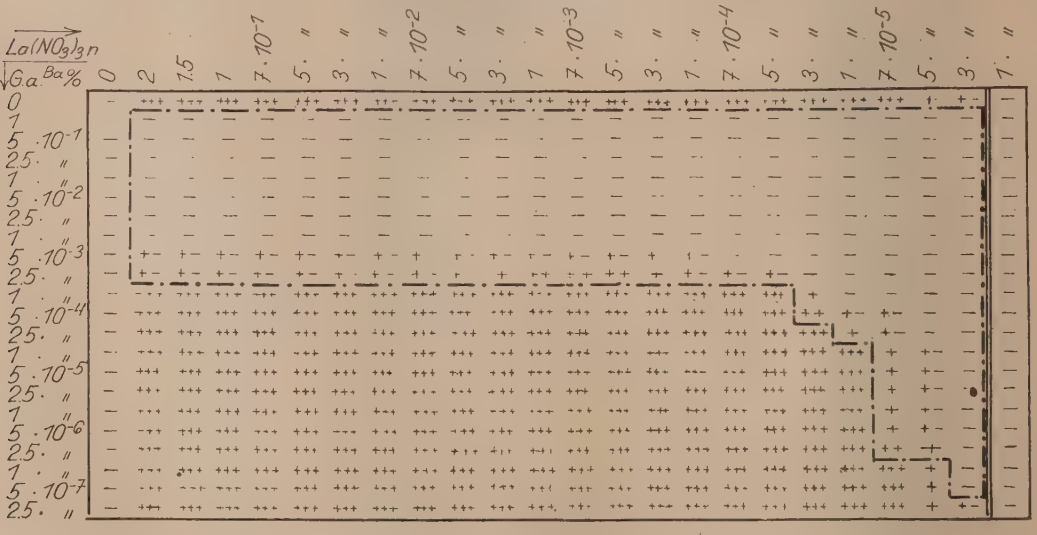


Tabelle V.

Sb_2S_3-Sol + G.a. Nahe der Elektrolytschwelle schützende Minimumwerte des G.a. in Proz.

Salz	KCl		$BaCl_2$		$La(NO_3)_3$		
	$3 \cdot 10^{-2}$ n	$5 \cdot 10^{-2}$ n	$7 \cdot 10^{-4}$ n	$1 \cdot 10^{-3}$ n	$3 \cdot 10^{-5}$ n	$5 \cdot 10^{-5}$ n	$7 \cdot 10^{-5}$ n
G. a.[1]	$5 \cdot 10^{-6}$ %	$1 \cdot 10^{-4}$ %	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$ %	$1 \cdot 10^{-4}$ %	$5 \cdot 10^{-5}$ %	$1 \cdot 10^{-4}$ %	$1 \cdot 10^{-4}$ %
G. a.^{Na}	$5 \cdot 10^{-4}$ %	$1 \cdot 10^{-5}$ %	$1 \cdot 10^{-6}$ %	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$ %	$1 \cdot 10^{-6}$ %	$1 \cdot 10^{-6}$ %	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$ %
G. a.^{Ba}	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$ %	$1 \cdot 10^{-5}$ %	$5 \cdot 10^{-5}$ %	$1 \cdot 10^{-6}$ %	$5 \cdot 10^{-7}$ %	$1 \cdot 10^{-6}$ %	$1 \cdot 10^{-6}$ %

G.a.^{Na} wieder. Es fand sich beim G.a.^{Ba} auch gegen flockendes $BaCl_2$ angedeutet. Dagegen fehlte es bei Verwendung von KCl als flockenden Elektrolyten.

Wir fassen noch (S. 46) in einer kleinen Tab. V die prozentischen G.a.-Konzentrationen zusammen, welche nahe den (gleichzeitig wiedergegebenen) Schwellenwerten der flockenden Elektrolyte eben einen Schutz erkennen lassen.

Bemerkenswert sind zunächst die außerordentlich niedrigen G.a.-Werte, bei denen eine Schutzwirkung eben noch nachweisbar ist. Ferner zeigt sich an der Schwelle der Elektrolytflockung eine merkliche Erhöhung der Schutzwirkung des G.a.^{Ba} und G.a.^{Na} als kleinere noch wirksame Konzentration verglichen mit der beim azidoiden G.a.-Sol.

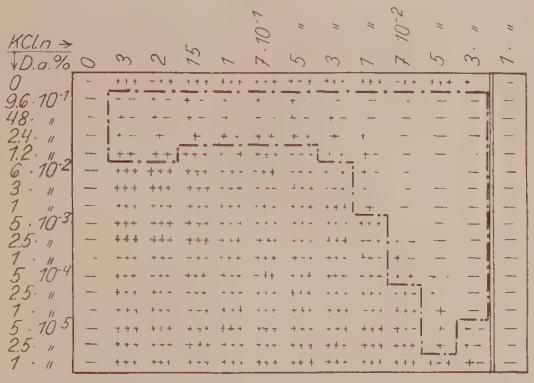
Die angeführten Schwellenwerte der Elektrolytflockung des reinen Sb_2S_3-Sols stimmen fast genau überein mit denjenigen des Kongoblausols[12]). Ein ähnliches Verhalten wie beim gereinigten Sb_2S_3-Sol hatte sich auch beim gereinigten Au-Sol[13]) feststellen lassen, indem nämlich auch bei diesem das reinste G.a.-Sol, allerdings erst in höheren Konzentrationen, schützend wirkt. Ferner schützt hier, analog dem Befunde für Sb_2S_3-Sol in Tabelle V, an der Schwelle des flockenden KCl ein G.a.^{Mg} in etwas niedrigerer Konzentration als das azidoide G.a.-Sol.

b) Sb_2S_3-Sol und Dextrin.

In diesen Versuchen wurden gereinigtes azidoides Dextrin (D^I), ferner dasselbe mit NaOH (D^{Na}) sowie $Ba(OH)_2$ (D^{Ba}) zum $p_H = 7$ neutralisiert und schließlich das unbehandelte Ausgangspräparat (D^{VI}) (Dextrin puriss. alc. praec. Merck) vergleichend geprüft.

Wir bringen in der Tabelle VI die Kombination Sb_2S_3-Sol + D^1 + KCl.

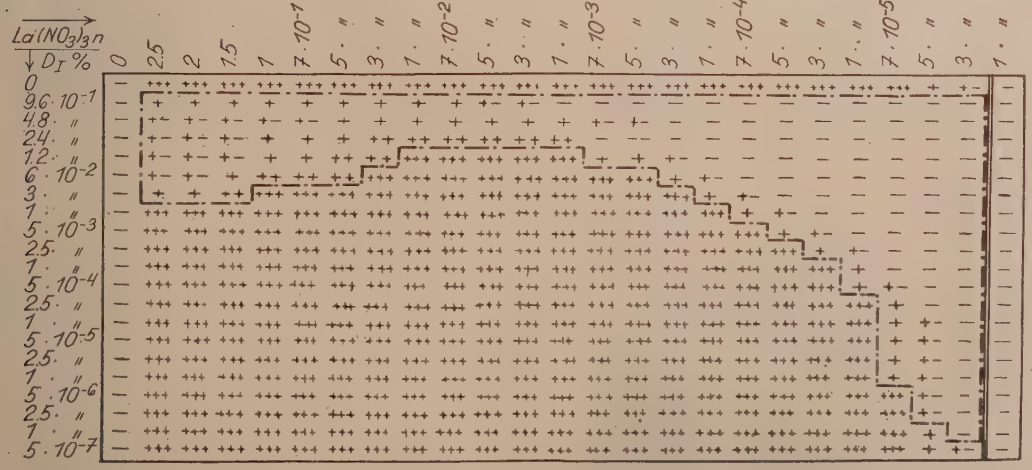
Tabelle VI. Sb_2S_3-Sol + KCl + D^1.



Hier finden sich einige Erscheinungen vom Sb_2S_3-G.a.-Sol wieder.

Zunächst Fehlen jeder Flockung oder Sensibilisierung durch Dextrin. Ferner — nahe dem Schwellenwert der Elektrolytflockung — eine sehr niedere, noch merkbar schützende Grenzkonzentration $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ Proz. D^1, anderseits ein höherer Dextringehalt, der die Koagulation durch stärkere Salzkonzentrationen deutlich hemmt. Dazwischen liegt jedoch mit steigendem Salzgehalt ein Minimum der Schutzwirkung. Im Bereich von $5 \cdot 10^{-1}$ bis 1 n KCl findet sich nämlich ein Maximum des zum Schutze erforderlichen D.-Gehaltes, der $2{,}4 \cdot 10^{1}$ Proz. beträgt. Bei Erhöhung des KCl bis 3 n folgt wiederum eine Zunahme der Schutzwirkung, also Verringerung der bereits schützenden D.-Menge, auf $1{,}2 \cdot 10^{-1}$ Proz. (vgl. auch Fig. 1).

Tabelle VII. Sb_2S_3-Sol + $La(NO_3)_3$ + D^1.



[12]) W. Pauli und E. Weiß, Biochem. Z. **203**, 104 (1928).

[13]) Siehe Fußnote 5, Pauli, Russer und Schneider.

Diese Verhältnisse werden mit sämtlichen untersuchten D-Typen für $La(NO_3)_3$ noch deutlicher, bei dessen Zusatz das Minimum der Schutzwirkung im mittleren Salzgehalt und deren Zunahme (Abnahme der noch schützenden D-Menge) in höherem Salzgehalt besonders ausgeprägt ist. Die Tabelle VII gibt dieses Verhalten für Lanthannitrat und D^1 wieder.

Wir sehen hier neben dem stärkeren Ansteigen des Schutzes in hohem (2,5 n) $La(NO_3)_3$-Gehalt — es genügt schon $3 \cdot 10^{-2}$ Proz. D^1 gegenüber $1{,}2 \cdot 10^{-1}$ Proz. D^1 bei 2,5 n KCl — auch ein starkes Absinken der eben noch schützenden Dextrinkonzentration auf $1 \cdot 10^{-6}$ Proz. nahe dem Schwellenwert des Salzes.

In der Fig. 1, welche für KCl und $La(NO_3)_3$ als Abszisse die negativen Logarithmen der Salzkonzentrationen, als Ordinate die der prozentischen Dextrinkonzentrationen enthält, ist der Gang der Grenzwerte des schützenden Dextrins verzeichnet. Die einem Minimum der Schutzwirkung entsprechende Maximumbildung der Kurve, sowie deren Abfall, also die Zunahme der Schutzwirkung in hohem Salzgehalt, ferner die im Vergleiche mit KCl stärkere Zunahme derselben in hohen Konzentrationen von $La(NO_3)_3$ kommen hier sehr gut zum Ausdruck.

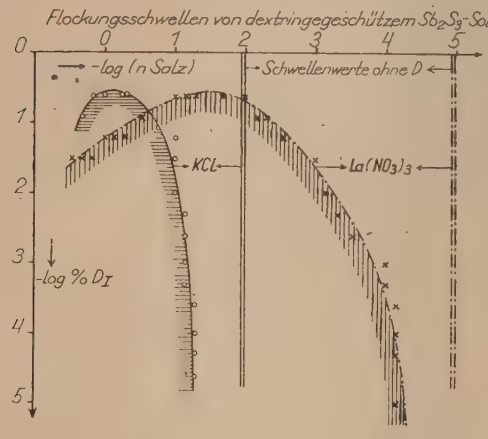


Fig. 1. Flockungsschwellen von dextringeschütztem Sb_2S_3-Sol.

In der anschließenden Tabelle VIII sind die nahe dem Schwellenwert der Salzflockung eben schützenden, überaus niedrigen Grenzkonzentrationen der verschiedenen Dextrine für die Salzreihe KCl, $BaCl_2$ und $La(NO_3)_3$ zusammengestellt. Das Absinken des zum Schutze nötigen Dextringehaltes mit steigender Wertigkeit des Kations, also sinkendem Schwellenwerte des Elektrolyten, tritt hier deutlich zutage. Das mit $Ba(OH)_2$ neutralisierte und das ungereinigte $Dextrin^{VI}$ schützen hier merklich schwächer als das gereinigte azidoide D^1 und das mit NaOH neutralisierte D^{Na}.

Tabelle VIII. Nahe dem Schwellenwerte der Salze Sb_2S_3-Sol schützende Grenzkonzentration in D Proz.

Dextrin	KCl Proz.	$BaCl_2$ Proz.	$La(NO_3)_3$ Proz.
D^1	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
D^{Na}	$1 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
D^{Ba}	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	—
D^{VI}	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$
Schwellenwerte des reinen Sb_2S_3-Sols:	$3 \cdot 10^{-2}$ n	$7 \cdot 10^{-4}$ n	$3 \cdot 10^{-5}$ n

Zum Vergleich sei hier angeführt, daß die ein hochgereinigtes Goldsol noch merkbar, wiewohl unvollkommen, schützenden reinsten Albumine (Ov- und Seralbumin) in den höheren KCl-Konzentrationen den Prozentgehalt 10^{-2} Proz., am Schwellenwerte des KCl 5—$1 \cdot 10^{-4}$ Proz. aufweisen[14]). Die Endkonzentration des Goldsols im flockenden Gemisch betrug hier 0,0055 Proz.

Für ein hochgereinigtes Kongoblausol von 0,00314 Proz. lag nahe dem KCl-Schwellenwert die eben noch schützende Konzentration Seralbumin mit $5 \cdot 10^{-3}$ Proz. um mehr als eine Größenordnung höher, als unter gleichen Umständen beim Dextrin und G.a.-Sol in Kombination mit Sb_2S_3-Sol.

Für mit MgO neutralisiertes G.a.-Sol[15]) fand sich die das reinste Kongoblausol gegen 2 n KCl schützende Grenzkonzentration bei 0,15 Proz., und der niedrigste schützende G.a.-Gehalt am flockenden Schwellenwert $1 \cdot 10^{-1}$ n KCl betrug $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ Proz., war also um mehrere Größenordnungen höher als bei der Schutzwirkung auf Sb_2S_3-Sol. Beim reinen Goldsol lag für 2 n KCl der schützende Gehalt an reinem azidoiden G.a. bei $1 \cdot 10^{-2}$ Proz., und am Schwellenwerte $4 \cdot 10^{-2}$ n KCl bei $1 \cdot 10^{-3}$ Proz., also erheblich höher, die Schutzwirkung demnach viel niedriger als für unser Sb_2S_3-Sol. Wurde das G.a.-Sol mit MgO neutralisiert, dann schützte es das kolloide Gold wohl besser als in seiner azidoiden Form, nämlich gegen 2 n KCl bei $1 \cdot 10^{-3}$ Proz. und gegen $4 \cdot 10^{-2}$ n KCl mit $5 \cdot 10^{-4}$ Proz.-Gehalt, doch liegen auch diese Werte noch um eine Größenordnung über denjenigen beim Antimontrisulfidsol (vgl. Tabelle V).

III.

a) FeO · OH-Sol und G.a.

Die wenigen vorausgegangenen Beobachtungen[15]) an hochgereinigten positiven Solen (FeO · OH und Nachtblausol) in Kombination mit reinstem azidoidem G.a.-Sol bedurften namentlich hinsichtlich variierender Elektrolyt- und Soltypen mehrfacher Ergänzung. Diese positiven Sole wurden wie das unsere durch das negative reinste G.a.-Sol in einem bestimmten Konzentrationsbereich koaguliert. Dem ent-

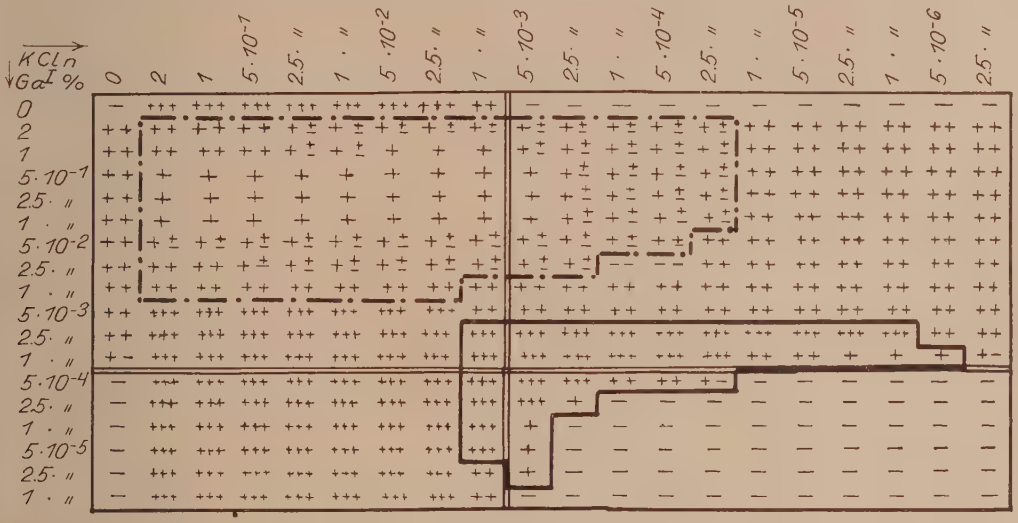
[14]) K. Ogiu und W. Pauli, Biochem. Z. **250**, 535 (1932).

[15]) W. Pauli, E. Russer und G. Schneider, Biochem. Z. **269**, 158 (1934).

sprechend treten zum Unterschiede vom Sb_2S_3-Sol neben dem Schutzgebiet auch Sensibilisierungszonen auf, innerhalb welcher unterschwellige Elektrolytkonzentrationen flocken.

Wir bringen zunächst in der Tabelle IX einen Überblick über das Verhalten der Kolloidkombination FeO · OH- und azidoides G.a.-Sol gegen KCl.

Tabelle IX. Schutzbereich und Sensibilisierungszone sind eingerahmt. FeO · OH-Sol + KCl + G.a.[1].



Das hier verwendete Eisenoxydsol ist durch einen hohen Reinheitsgrad bei schwacher Aufladung ausgezeichnet. Die optimale Flockung mit dem G.a.[1]-Sol ohne Elektrolytzusatz liegt bei dem relativ hohen Gehalt $5 \cdot 10^{-3}$ Proz. G.a.[1] und findet sich auch in der gleichen Weise im Überschuß des G.a. Es müssen also an den gebildeten Aggregaten zu wenig Haftgruppen der FeO · OH-Teilchen für die Anlagerung eines Überschusses von G.a. übrig bleiben.

Ein gleiches Verhalten findet sich bei der Kombination reinster negativer oder positiver lyophober Sole mit reinstem Seralbumin. Hier vermag aber Salzzusatz durch die Proteinaufladung die Kolloid-Kolloidflockung vollständig aufzuheben.

Letzteres ist beim G.a.[1] nicht der Fall. Eine Andeutung solcher Wirkung ist jedoch auch beim G.a.[1] erkennbar als eine sehr schwache Abnahme der Flockung durch Salzzugabe. Dieser sehr geringe doch merkliche schützende Salzeffekt auf die Kolloid-Kolloidflockung[16]) reicht weit in das nichtflockende Gebiet des Salzes bis $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ n KCl. Sein Bereich erweitert sich mit wachsender Kationen-Wertigkeit und schrumpft mit zunehmender Anionen-Wertigkeit des Salzes.

So erstreckte es sich für $BaCl_2$ und $La(NO_3)_3$, bei 2 Proz. G.a. zwischen 2 n und $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ bzw. $5 \cdot 10^{-5}$ n des Salzes, hingegen für $K_3(FeCN_6)$ zwischen $5 \cdot 10^{-3}$ und $1 \cdot 10^{-4}$ n. Die Verdrängung von H aus G.a.[1], also die Aufladung desselben, wird durch die höhere Wertigkeit der zugefügten Kationen innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen gefördert.

Die Schrumpfung des Bereiches der Schutzwirkung gegen die Kolloid-Kolloidflockung FeO · OH und G.a.-Sol, wie sie für Na_2SO_4 und $K_3(FeCy_6)$ gilt, wird durch die Tabelle X am $K_3(FeCy_6)$ (vgl. mit Tabelle IX) illustriert.

Im Sinne der Auffassung, daß die merkliche Hemmung der Kolloid-Kolloidflockung durch den Salzzusatz auf einen durch die Kationen vermittelten Anstieg der Aufladung des G.a.[1] zurückgeht, liegt die Erfahrung, daß die stärker als das azidoide G.a.[1] aufgeladenen Sole G.a.^{Na} und G.a.^{Ba} sowie das ungereinigte an Kationen reiche G.a.^{111} eine optimale Kolloid-Kolloidflockung des FeO · OH bereits bei dem halben Gehalte $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ Proz. bewirken, und daß diese Flockung nicht überschußbeständig ist, sondern bei höherem G.a.-Gehalt sehr stark zurückgeht. Bei diesen nicht azidoiden G.a.-Solen fällt demgemäß auch der bei G.a.[1] vorhandene hemmende Salzeffekt auf die Kolloid-

[16]) Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei bemerkt, daß es sich hier um eine Schutzwirkung handelt, daran erkennbar, daß die Trübung etwas geringer ist als die reine Kolloid-Kolloidflockung.

Tabelle X. $FeO \cdot OH$-Sol + $K_3Fe(CN)_6$ + G.a.[1]

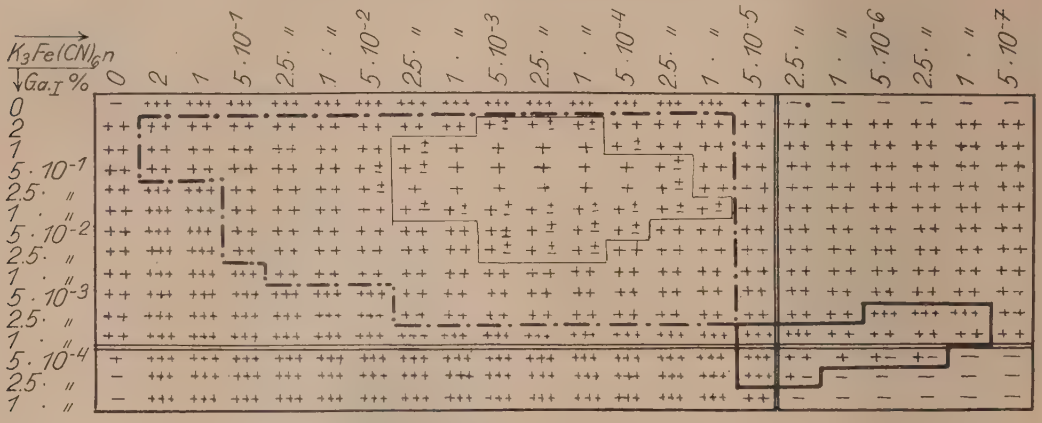
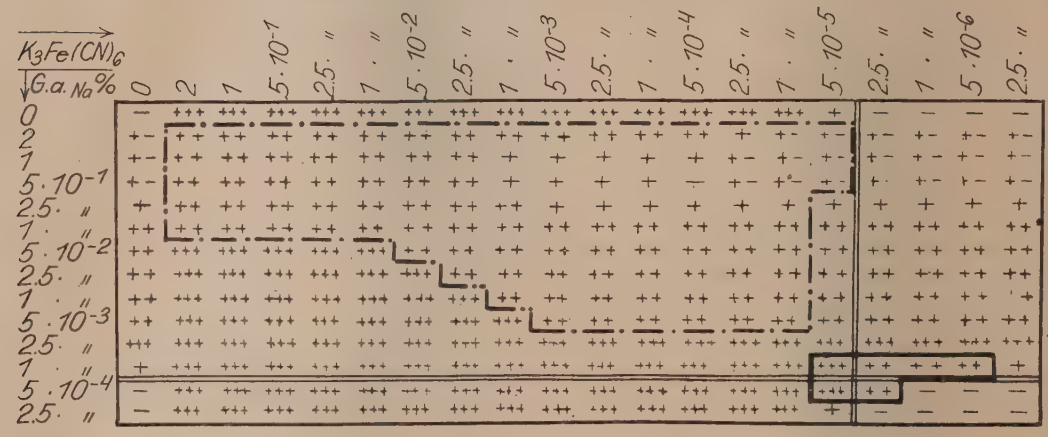


Tabelle XI. $FeO \cdot OH$-Sol + $K_3Fe(CN)_6$ + G.a.^{Na}.



Kolloidflockung im G.a.-Überschuß vollständig fort.

In hohen Konzentrationen kann hier das Salz vielmehr die Aufladung z. B. eines G.a.^{Na} zurückdrängen und damit die Kolloid-Kolloidflockung verstärken. Die an Stelle der Hemmung der Flockung tretende Zunahme derselben in den höheren Salzkonzentrationen ist aus Tabelle XI beim G.a.^{Na} zu erkennen.

Daß die Sole G.a.^{III} (ungereinigt) G.a.^{Na}, G.a.^{Ba} eine höhere Ionisation als das azidoide G.a.^{I} aufweisen, läßt sich sehr gut auch aus der entsprechenden Erhöhung ihrer Viskosität entnehmen, deren Werte für 2 Proz.-Gehalt bei 25° sich in der Tabelle XII finden.

Tabelle XII.

G.a.^{I}	G.a.^{III}	G.a.^{Ba}	G.a.^{Na}
1,63	2,00	1,74	2,60

Der nun folgenden Betrachtung der Schutzwirkung auf das $FeO \cdot OH$-Sol gegen Elektrolyte seien in Tabelle XIII die Schwellenwerte für das reine Sol in der verwendeten Konzentration vorausgeschickt.

Der Vergleich der Tabelle IX und X läßt die Unterschiede in der Schutzwirkung von G.a. bei verschiedenwertigen Anionen deutlich erkennen.

Für 1-wertige Anionen bleibt die unser Sol eben schützende G.a.-Konzentration im ganzen Flockungs-

Tabelle XIII. Schwellenwerte des $FeO \cdot OH$-Sols. n Salz.

KCl	$BaCl_2$	$La(NO_3)_3$	Na_2SO_4	$K_3(FeCy_6)$	$K_3(FeCy_6)$
$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$

bereich konstant und unabhängig von der Menge des zugefügten Elektrolyten. Sie lag für KCl [ebenso für $BaCl_2$ und $La(NO_3)_3$] bei $1 \cdot 10^{-2}$ Proz. G.a. Das Schutzgebiet stellt also für die Koordinaten G.a.-Proz. und n KCl ein Rechteck dar. Hingegen wächst bei mehrwertigem Anion (SO_4, $Fe^{III}Cy_6$) in den höheren Elektrolytkonzentrationen ($5 \cdot 10^{-2}$ bis 2 n) auch der zum Schutze erforderliche G.a.-Gehalt (von $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ Proz. bis $5 \cdot 10^{-1}$ Proz.). Das Schutzgebiet entspricht einem Trapez mit einer senkrechten und einer schräg ansteigenden Kante. Schematisch geben das die folgenden Zeichnungen der Fig. 2 für 1-wertiges (I) und für 3-wertiges Anion (II) wieder.

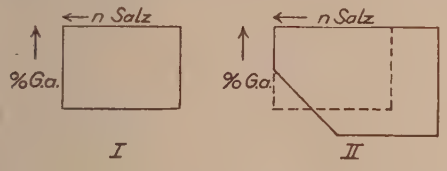


Fig. 2

Betrachtet man die schützende Anlagerung des entgegengesetzten lyophilen Kolloidions als Ergebnis eines Wettstreites mit den flockenden Anionen um die Plätze am positiven FeO · OH-Sol, so wird das Resultat unter sonst gleichen Bedingungen von der Anzahl der Anionen und der Festigkeit ihrer Bindung abhängen. In den gleichen höheren oder mittleren Elektrolytkonzentrationen wird dann die Festigkeit der Bindung, also die Wertigkeit des Anions für die zum Schutze erforderliche G.a.-Konzentration entscheidend. Mit wachsender Wertigkeit des flokkenden Anions schützt die gleiche G.a.-Konzentration gegen immer kleineren Salzgehalt, während für das 1-wertige Anion sehr niedere G.a.-Konzentrationen gegen hohe KCl-Mengen noch wirksam bleiben.

Am Schwellenwerte der Flockung gehen die Konzentrationen der verschiedenen Elektrolyte um Größenordnungen auseinander, so daß die Rolle der Wertigkeit der Anionen vor allem in der Höhe des Schwellenwertes zum Ausdruck gelangt. Für die niederen Schwellenwerte des $K_3(Fe^{III}Cy_6)$ und $K_4(Fe^{II}Cy_6)$ von 4 bzw. $1 \cdot 10^{-5}$ n genügt zum Schutze schon $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ Proz. G.a.[I] gegenüber $1 \cdot 10^{-2}$ Proz. G.a.[I] bei KCl allerdings hier über ein Gebiet von $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ bis 2 n reichend. Bei Na_2SO_4 mit dem Schwellenwerte $1 \cdot 10^{-4}$ n halten sich die Einflüsse der höheren Wertigkeit und der Konzentration des Anions im Bereiche $1 \cdot 10^{-4}$ n bis $5 \cdot 10^{-2}$ n bei G.a. $1 \cdot 10^{-2}$ Proz. die Waage. Das Hinunterrücken des eben schützenden G.a.-Gehaltes bei höherwertigen Anionen ist auch in der schematischen Fig. 2 (II) angedeutet, ebenso die Verbreiterung des Schutzgebietes in der Richtung des niederen Salzgehaltes, wobei zum Vergleich das Feld des 1-wertigen Anions gestrichelt eingetragen wurde.

Hält man an dem Bilde des Wettstreites um die Anlagerung an das lyophobe Kolloid fest, dann wäre zu erwarten, daß für das gleiche flockende Anion ein um so stärkerer Schutz durch ein G.a.-Sol erfolgt, je stärker die Aufladung von dessen Teilchen ist. In der Tat finden wir bei den im Vergleiche mit dem azidoiden G.a.[I] mehr mit ionischen Gruppen besetzten G.a.^{Na}, G.a.^{Ba}, G.a.^{III} (unbehandelt) die gegen 2 n $K_3(FeCy_6)$ noch schützende Konzentration bei $1 \cdot 10^{-1}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$ Proz., also niedriger als für G.a.[I] mit $5 \cdot 10^{-1}$ Proz. Diese Unterschiede der G.a.-Arten verlieren sich in der weit niedrigeren, an der Flockungsschwelle des Salzes noch schützenden Konzentration von 2,5 bis $5 \cdot 10^{-3}$ Proz. G.a., in welcher sich auch die Ionisationsunterschiede von Arabinsäure und Arabinat verkleinern.

Vergleicht man die Erfahrungen am FeO · OH-Sol mit denjenigen am negativen Sb_2S_3-Sol, so ist ein inverser allgemeiner Gang der Schutzwirkung des G.a. beim ersten Sol etwa gegen $FeCy_6^{---}$ gegenüber dem beim zweiten gegen La^{+++} unverkennbar. Beim FeO · OH-Sol fällt die Schutzwirkung im Gebiete des hohen Salzgehaltes mit steigender Salzkonzentration ab, beim Sb_2S_3-Sol nimmt sie merklich zu. Ferner sind nahe dem Schwellenwerte des Elektrolyten mit dem 3-wertigen flockenden Ion ($FeCy_6^{-3}$ bzw. La^{+3}), der bei beiden Lyophoben fast zusammenfällt, die schützenden G.a.-Konzentrationen beim Sb_2S_3-Sol noch um 2—3 Größenordnungen niedriger als beim FeO · OH-Sol. Zugleich schützt das z. B. mit $Ba(OH)_2$ neutralisierte G.a.^{Ba} ein Sb_2S_3-Sol gegen La^{+++} merklich noch bei um 2 Größenordnungen niedrigerem Prozentgehalt ($5 \cdot 10^{-7}$ Proz.) als das azidoide G.a.[I] ($5 \cdot 10^{-5}$ Proz.), während der Unterschied der verschiedenen G.a.-Typen für FeO^{Ba}-Sol beim $FeCy_6^{--}$ gering ist und eher in der entgegengesetzten Richtung liegt (G.a.[I] bei $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ Proz. gegen G.a.^{Ba} bei $5 \cdot 10^{-3}$ Proz.).

In niederen G.a.-Konzentrationen (von $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ Proz. abwärts) kommt es, beginnend nahe dem Schwellenwerte des betreffenden Salzes für das FeO · OH-Sol, zum Auftreten von Flockungsverstärkung oder Sensibilisierung.

Die Sensibilisierungszonen sind in den vorangehenden Tabellen IX, X, XI durch Strichelung bezeichnet. Sie rücken erwartungsgemäß unter Schrumpfung ihres Bereiches bei steigender Wertigkeit des flockenden Anions mit dessen sinkendem Schwellenwerte in niedere Konzentrationen. Nahe dem Schwellenwerte des Salzes wirken sehr kleine G.a.-Zusätze noch sensibilisierend, nahe dem oberen Grenzwert des G.a. $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ Proz. wirken sehr niedere Elektrolytzusätze erkennbar flockungsverstärkend. Diese zum oberen Grenzwert von G.a. gehörigen, noch sensibilisierenden Salzkonzentrationen bewegen sich für die verschiedenen Elektrolyte in der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-6} n. Anderseits läßt sich nahe dem Schwellenwerte des Salzes noch mit 10^{-5} Proz. und selbst 10^{-6} Proz. G.a. ein Sensibilisierungseffekt erkennen[17]).

[17]) Die verschiedenen Gummisole G.a.[I], G.a.^{Na}, G.a.^{Ba}, G.a.^{III} zeigten in der Kombination mit K_3FeCy_6 keine erheblichen Verschiedenheiten bei der Sensibilisierung unseres FeO · OH-Sols.

Die Tabelle XIV gibt einen Überblick über die zusammengehörigen Wertepaare von n-Salz und Proz.-G.a., die den Sensibilisierungsbereich begrenzen.

Tabelle XIV.

n-KCl	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$n\text{-}BaCl_2$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Proz.-G. a.[1]	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Proz.-G. a.[1]	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
$n\text{-}Na_2SO_4$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$n\text{-}La(NO_3)_3$	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Proz.-G. a.[1]	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Proz.-G. a.[1]	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
				Nachtblausol	
$n\text{-}K_3FeCy_6$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	n-KCl	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Proz.-G. a.[1]	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	Proz.-G. a.[1]	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$

Das bekannte Äquivalentgewicht (1170) unseres Gummianions und die Daten des FeO · OH-Soles (s. o.) gestatten eine Berechnung der bei der Flockung und bei der Senibilisierung reagierenden Gesamtladungen bzw. freien Ladungen der beiden Kolloide.

Der Endkonzentration des verwendeten FeO · OH-Sols 0,0246 Proz. entspricht eine freie Ladung von $1{,}33 \cdot 10^{-6}$ n, die sich in unserem Falle nicht allzuweit von der reaktionsfähigen Gesamtladung entfernen dürfte. Diese wird nach allen Erfahrungen $2{,}66 \cdot 10^{-6}$ n kaum überschreiten. Die Gesamtladung des G.a. im niedrigsten, mit $5 \cdot 10^{-3}$ n KCl noch sensibilisierenden Wert $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ Proz. ermittelt sich zu $2{,}3 \cdot 10^{-7}$ n [aus (g/Lit.) ($^1/_{1170}$)]. Es entspricht hier somit bei fast dem 4000fachen Überschuß des Gegenions die Gesamtladung der G.a.[1]-Anionen nur ca. $^1/_5$ der lyophoben Solladung. Anderseits findet sich bei $1 \cdot 10^{-3}$ Proz. G.a. entsprechend $9 \cdot 10^{-6}$ n Gesamtladung, das ist etwa dem 7fachen derjenigen des FeO · OH-Sols schon durch $5 \cdot 10^{-6}$ n KCl eine erkennbare Sensibilisierung. Hier setzt der Anstieg der verwendeten G.a.-Ladung auf den ca. 35fachen Wert des früheren, die wirksame Salzkonzentration auf $5 \cdot 10^{-6}$ n, das ist $^1/_{1000}$ der obigen, herab.

In dem vergleichsweise zugefügten Beispiel des positiven Nachtblausols, für das sich in der verwendeten Endkonzentration 0,0035 Proz. eine freie Ladung $1{,}00 \cdot 10^{-5}$ n berechnete, erwies sich bei $2 \cdot 10^{-3}$ n KCl bereits $3 \cdot 10^{-6}$ Proz. G.a. entsprechend $2{,}7 \cdot 10^{-8}$ n, also ca. $^1/_{370}$ der freien Ladung des Farbsols merklich sensibilisierend. Bei $1 \cdot 10^{-4}$ n KCl fand sich noch $3 \cdot 10^{-5}$ Proz. G.a. entsprechend $2{,}7 \cdot 10^{-7}$ n, das ist $^1/_{37}$ der Farbsolladung, deutlich flockungsverstärkend. Das Ergebnis, daß die erhöhte Flockbarkeit oder Instabilität sich in solchen Fällen nicht einfach aus einem direkten Abtausch entgegengesetzter Ladungen ableiten läßt, ist für die Erkenntnis des Reaktionsmechanismus von Wichtigkeit. In dem genau feststellbaren Optimum vollständiger Flockung dieses Nachtblausols (ohne Elektrolytzusatz) ergab sich in der Tat nur ein G.a.[1]-Gehalt $6 \cdot 10^{-3}$ Proz. entsprechend $5{,}8 \cdot 10^{-7}$ n Ladung gegenüber dem Minimalwerte $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ n der Ladung des Farbsols. Das würde einen ca. 17fachen Ladungsüberschuß des letzteren geben.

Mit dem das reine FeO·OH-Sol in höheren Konzentrationen umladenden K_4FeCy_6 kommt es zu einem charakteristischen Bild. Zunächst fand sich ein Flockungsoptimum bei $5 \cdot 10^{-5}$ n Salz, zu beiden Seiten desselben lag im Bereiche von $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ Proz. bis $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Proz. G.a. je eine Sensibilisierungszone. Über $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ n K_4FeCy_6 begann die negative Umladung des FeO · OH-Sols. Dieses umgeladene Sol gab ein zweites Flockungsgebiet oberhalb $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ n Salzgehalt, dem (bei niederen G.a.-Konzentrationen) eine dritte Sensibilisierungszone vorausgeht. Zwischen der zweiten und dritten Sensibilisierungszone breitet sich ein Schutzgebiet aus, das in hohe Salzkonzentrationen reicht. Infolge der Zersetzlichkeit des Ferrozyanids in azidoidem G.a.[1], die zu störenden Farbreaktionen führt, ist für diese Versuche ein neutralisiertes G.a. geeigneter.

b) FeO · OH-Sol + Dextrin.

Das reine FeO · OH-Sol wird bemerkenswerterweise auch durch unser gereinigtes, azidoides Dextrin geflockt. Diese Flockung erfolgt erst in hohen D-Konzentrationen (von $2{,}5 \cdot 10^{-1}$ Proz. an), wobei sie allmählich zunimmt, ohne auch in 2 Proz. Dextrin vollständig zu sein.

Dieses Verhalten läßt sich daraus verstehen, daß nur ein Bruchteil (etwa $^1/_{15}$—$^1/_{30}$) derDextrinteilchen, wie neuere Untersuchungen[18]) am Institute lehrten, eine veresterte Phosphorsäure besitzt, die als 2-wertiges Anion funktionieren kann. Hingegen entfällt auf etwa jedes fünfte bis siebente Dextrinteilchen (Mgw∼6000) eine Uronsäuregruppe, deren Rolle im Aufbau der Stärkederivate bisher anscheinend übersehen worden war. Erst in hohen Dextrinkonzentrationen wird somit, wie sich leicht berechnen läßt, der erforderliche Gehalt an flockenden zweiwertigen Anionen erreicht. In diesem Sinne wäre, zumal hier keine Polyvalenz der wenigen, geladenen Kolloidteilchen besteht, dieser Fall eigentlich nur als Grenzfall einer echten Kolloid-Kolloidflockung anzusehen[19]).

Das Dextrin vermag an unserem Eisenoxydsol nur Schutzwirkung, jedoch keinerlei Sensibilisierung hervorzurufen. Die Schutzwirkung wird jedoch nach zwei Seiten gerichtet sein können, einerseits gegen die scheinbare Kolloid-Kolloidflockung (K.K.Fl.) anderseits gegen die zusätzliche Elektrolytflockung (E.Fl.). In nie-

[18]) Versuche von W. Pauli, J. und St. Szper erscheinen demnächst.

[19]) In der Tat lehrten anderweitige Versuche am Institute (W. Pauli mit J. und St. Szper), daß von Phosphorsäure freies gereinigtes Dextrin, welches nur Uronsäuregruppen enthält, auch keinerlei Flockung mit dem FeO · OH-Sol aufweist.

deren Dextrinkonzentrationen (vgl. die Tab. XV) unter $2{,}5 \cdot 10^{-1}$ Proz. D besteht die Schutzwirkung nur gegen die E.Fl., unterhalb des Schwellenwertes des Salzes erfolgt der Schutz lediglich gegen die wechselseitige K.K.Fl. der beiden Sole, die im Grunde eine Flockung durch das 2-wertige Ion $R \cdot PO_4$ darstellt.

Tabelle XV. FeO · OH-Sol + KCl + D^{XI}.

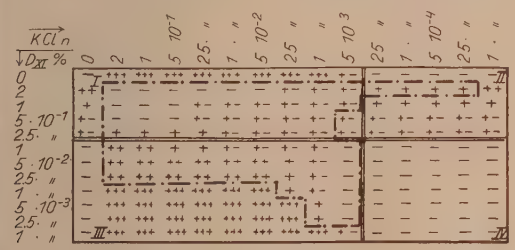



Tabelle XVI. FeO·OH-Sol + $La(NO_3)_3$ + D^{XI}.

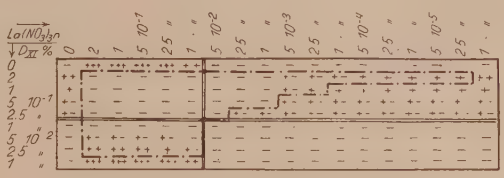
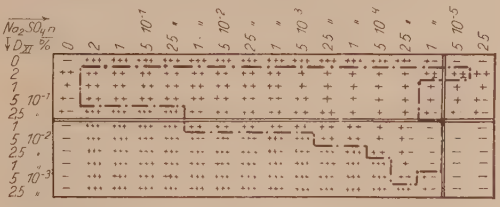


Tabelle XVII. FeO · OH-Sol + Na_2SO_4 + D^{XI}.



Aus der Tabelle XV ist sowohl die Flockung der reinen Kolloide (Vertikalreihe 0) als auch das Gebiet der Schutzwirkung und ihr zweiseitiger Charakter (Quadrant II nur gegen K.K.Fl., Quadrant III nur gegen Elektrolytflockung) sowie das Fehlen jeder Sensibilisierung ersichtlich. Die Schutzwirkung verstärkt sich im Bereiche der höheren Elektrolytkonzentrationen mit wachsender Kationenwertigkeit und nimmt mit höherer Anionenwertigkeit ab. Man vergleiche dazu die folgenden Tabellen XVI und XVII für $La(NO_3)_3$ und Na_2SO_4.

Einen gewissen Einblick in die herrschenden Beziehungen zwischen den Salzionen und der Schutzwirkung gibt die folgende Zusammenstellung (Tabelle XVIII).

Sie enthält zunächst jene D-Konzentrationen in Prozenten, welche nahe dem Schwellenwert des betreffenden Elektrolyten gegen E.Fl. eben noch schützen. Ferner sind für eine gleiche höhere Elektrolytkonzentration ($1 \cdot 10^{-1}$ n) die zugehörigen eben noch schützenden D-Proz. angeführt. Schließlich bringt die letzte Vertikalreihe, die bei dem höchsten geprüften D-Gehalt von 2 Proz. eben noch merklichen Schutz gegen die K.K.Fl. übenden Salzkonzentrationen.

Tabelle XVIII.

Salz	Salzschwelle	a) schützende untere Grenze Dextrin an der Elektrolytschwelle	b) schützende untere Grenze Dextrin in $1 \cdot 10^{-1}$ n Salz	c) schützendes Salzminimum in 2 Proz. Dextrin
KCl	$5 \cdot 10^{-3}$ n	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$ Proz.	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$ Proz.	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$ n
$BaCl_2$	$1 \cdot 10^{-2}$ n	$5 \cdot 10^{-3}$ Proz.	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$ Proz.	$5 \cdot 10^{-4}$ n
$La(NO_3)_3$	$1 \cdot 10^{-1}$ n	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$ Proz.	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$ Proz.	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$ n
Na_2SO_4	$1 \cdot 10^{-4}$ n	$1 \cdot 10^{-2}$ Proz.	—	$5 \cdot 10^{-5}$ n
K_3FeCy_6	$1 \cdot 10^{-4}$ n	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$ Proz.	—	$1 \cdot 10^{-6}$ n

Die Tabelle XVIII lehrt (Reihe a), daß bei Salzen mit 1-wertigem Anion und wechselndem Kation mit dem bei höherer Kationenwertigkeit (infolge der Aktivitätsabnahme des flockenden Anions) ansteigenden Schwellenwert wohl der vor der E.Fl. eben schützende D-Gehalt anwächst. Dieses Anwachsen erscheint jedoch in erster Linie als eine Folge der höheren Konzentration des flockenden Anions, denn für die gleiche Anionenkonzentration ($1 \cdot 10^{-1}$ n) werden die eben schützenden D-Mengen praktisch gleich. Dagegen steigt bei höherwertigen Anionen (Reihe a unten), trotz der um Größenordnungen niedrigeren Schwellenwerte, die eben schützende D-Konzentration mit zunehmender Wertigkeit, also erhöhter Bindungsfestigkeit oder Verdrängungsfähigkeit des flockenden Anions. Die letzte Reihe c gibt die gegen K.K.Fl. bei 2 Proz. D noch schützenden Salzminima wieder. Hier dürfte bei 1-wertigem Anion die Inaktivierung der das FeO · OH-Sol in hohem D-Gehalt flokkenden Phosphatgruppen des Dextrins durch das Kation in den Vordergrund treten, daher die sehr niedere eben schützende Konzentration des Lanthansalzes. Wir befinden uns da in einem Konzentrationsgebiete, in welchem ein unmittelbarer

Effekt der 1-wertigen Anionen auf das FeO · OH-Sol selbst nicht erheblich in Betracht kommt. Hingegen wäre bei höherwertigen Anionen ($FeCy_6^{---}$ wirkt noch in $1 \cdot 10^{-6}$ n merklich) eine Hemmung der Reaktion des FeO · OH-Sols mit der Phosphatgruppe des Dextrins durchaus denkbar.

Die Auffassung, daß der Schutz der höheren Salzkonzentrationen gegen die K.K.Fl. des D. mit einer kationischen Inaktivierung der flockenden Phosphatgruppe zusammenhängt, erfährt dadurch eine Stütze, daß ein bis zum $p_H = 7$ neutralisiertes und dadurch vorwiegend in das 1-wertige Alkaliphosphation $[R \cdot PO_4Me^1]^-$ seiner Teilchen überführtes D. nur einen, als zarte Trübung angedeuteten, maximalen Koagulationseffekt am FeO · OH-Sol bewirkt. Hier wird in der Tat eine zusätzliche Schutzwirkung gegen die K.K.Fl. durch Salzzugabe nicht mehr wahrnehmbar.

IV.

Überblick der Ergebnisse.

Die zur Prüfung ihrer Kolloid-Kolloidreaktionen hier verwendeten hochgereinigten lyophilen Kolloide G.a. und Dextrin stellen zwei vollständig verschiedene Typen großer Moleküle dar.

Die eingehenden analytischen und neuere elektrochemisch-konstitutive[20]) Untersuchungen ergaben, daß G.a. aus einer wahrscheinlich auch verzweigten Hauptvalenzkette von glykosidisch verknüpften Glykopyranoseringen besteht, wobei jeder siebente Monoserest eine Uronsäuregruppe darstellt. Das mittlere Molgewicht des Solteilchens ergibt sich nach osmotischen Druckbestimmungen von Oakley[21]) zu 290000. Auf ein Teilchen würden 240 ionische Gruppen entfallen. Der Abstand der ionischen Gruppen des völlig aufgespreizten und gestreckten Teilchens in genügender Verdünnung, würde sich mit etwa 36 Å berechnen[22]). Hingegen besitzen die Teilchen unseres hochgereinigten Amylodextrins, für welches Ausgangsmaterial die Molekulargröße übereinstimmend von den Autoren[23]) mit rund 6000 angegeben wird, in der weit überwiegenden Menge keine ionischen Gruppen. Neuere Untersuchungen des hochgereinigten Dextrins am Institut[24]) zeigten, daß in einer Anzahl von Proben auf rund jedes 15. bis 30. D.-Teilchen eine veresterte Phosphorsäure und auf jedes siebente eine Uronsäure, die bisher übersehen worden war, entfiel. An die Stelle des polyvalenten Kolloidions von G.a. tritt hier Bildung weniger einfach geladener und ganz vereinzelter 2-wertiger Teilchen. In der Überzahl sind die Dextrinteilchen ungeladen.

In der Kombination mit dem negativen Sb_2S_3-Sol geben diese lyophilen Kolloide keinerlei Flockung, keine Sensibilisierung, hingegen Schutzwirkung gegen fällende Elektrolyte. Diese Schutzwirkung setzt nun eine Teilchenvereinigung des lyophilen mit dem lyophoben Kolloid voraus, deren Mechanismus nicht einfach zu überblicken ist.

Betrachten wir zunächst die Verhältnisse bei unserem Gummiarabikumsol, welches durch eine mit der des Sb_2S_3-Sols vergleichbare, negative Ladung ausgezeichnet ist.

In der verwendeten Endkonzentration des Sb_2S_3-Sols = 0,00963 Proz. ermittelt sich aus $\varkappa$ oder $H^{titr.}$ die freie Ladung mit $2{,}1 \cdot 10^{-6}$ n, die Gesamtladung dürfte höchstens dreimal so hoch sein. G.a.[1] schützt gegen KCl noch merklich (Tabelle V) in $5 \cdot 10^{-5}$ Proz. entsprechend $4{,}28 \cdot 10^{-7}$ n Gesamtladung, es schützt nahezu vollständig in $1 \cdot 10^{-4}$ Proz., entsprechend $8{,}56 \cdot 10^{-7}$ n Gesamtladung.

Diese Feststellungen gestatten den Schluß, daß schon Mengen von G.a. mit sehr kleiner, weit unter der des Sb_2S_3-Sols gelegenen Ladung schützend wirken, und daß es nicht diese überdies in höherem Salzgehalt zum großen Teil inaktivierten Ladungen sind, die die Stabilität des Aggregates bewirken.

Daß die freien Ladungen beider Sole nicht die Teilchenvereinigung fördern, sondern schon aus elektrostatischen Gründen derselben im allgemeinen entgegenwirken werden, lehrt auch das unter Umständen völlige Ausbleiben jeder Schutzwirkung des G.a.-Sols beim negativen Kongoblau. Hier vermochten erst 2-wertige Kationen am G.a.-Sol demselben, offenbar durch eine Brückenbildung zwischen den gleichnamigen Solen, schützende Eigenschaften zu verleihen.

Die Neutralisation unseres reinsten azidoiden G.a.-Sols mittels $Ba(OH)_2$ bringt wohl auch beim Sb_2S_3-Sol eine deutliche Abnahme des eben merkbar schützenden Minimumgehaltes hervor (Tabelle V). Für den völligen Schutz, der höhere G.a.-Konzentrationen erfordert, gilt jedoch das Gegenteil, nämlich eine deutlich geringere Wirksamkeit des $G.a.^{Ba}$, wie die Tabelle XIX insbesondere am KCl erkennen läßt. Ein solches Verhalten wäre durch eine Verdrängung[25]) der Ba-Ionen im Überschuß 1-wer-

Tabelle XIX. Sb_2S_3-Sol. Schutzwirkung von G.a. beim vollständig flockenden Schwellenwert.

→ n-Salz	KCl $5 \cdot 10^{-2}$ n	$BaCl_2$ $1 \cdot 10^{-3}$ n	$La(NO_3)_3$ $7 \cdot 10^{-5}$ n
G.a.[1] Proz.	$1 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
$G.a.^{Na}$ Proz.	$5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
$G.a.^{Ba}$ Proz.	$1 \cdot 10^{-3}$	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$

[20]) Siehe Fußnote 9.
[21]) H. B. Oakley, Trans. Faraday Soc. **31**, 136 (1935).
[22]) Siehe Fußnote 9.
[23]) M. Samec, Kolloidchemie der Stärke (Leipzig 1927); E. Valkó, Kolloidchemie der Textilveredlung (Berlin 1937).
[24]) Siehe Fußnote 18.
[25]) H. G. Bungenberg de Jong mit P. van der Linde, Biochem. Z. **252**, 160 (1933), hat sich bekanntlich eines solchen Verdrängungsverfahrens zur Darstellung einheitlicher Arabinate mit Erfolg bedient.

tiger Kationen aus dem G.a. und Reaktion derselben mit dem lyophoben Sol verständlich.

Die angeführten Erfahrungen sowie die volle eine Flockung hemmende Wirksamkeit des rein azidoiden G.a.-Sols sprechen gegen eine entscheidende Mitwirkung 2-wertiger Kationen des G.a.-Sols bei dessen schützender Vereinigung mit den Teilchen des Sb_2S_3-Sols. Zugleich wird damit die Frage einer Teilchenassoziation zwischen dem lyophilen und lyophoben Kolloid durch Vermittlung negativer Gruppen des lyophoben Sols im ablehnenden Sinn entschieden. Solche negative Gruppen am letzteren sind teils als aufladende ionogene Komplexe (sulfantimonige Säure, Orthoantimonsäure) vorhanden[26]; Daneben bestehen beim Gefrieren ablösbare oxydische Gruppen, die als Antimonyl-antimonat in der Gefrierflüssigkeit nachweisbar werden. Hingegen erscheint die Möglichkeit der Reaktion der Uronsäuren des G.a. mit den positivierbaren Antimonylen der Teilchenoberfläche durchaus gegeben. Das würde besagen, daß hier das zu schützende negative, lyophobe Kolloid auch zur schützenden Assoziation dienende positive Gruppen beistellen könnte. Eine andere Frage ist, ob diesem Umstande für die „Umhüllungsreaktion" eine ausschließliche oder auch nur ausschlaggebende Bedeutung zukommt. Es ist nämlich mit der Möglichkeit zu rechnen, daß Metallionen der Oberflächengruppen zu einer Reaktion mit den alkoholischen Gruppen der verketteten Glykopyranosereste unseres G.a.-Sols befähigt sind, wie sie sich, als lange bekannt, in den besonders von A. Grün[27] und Mitarbeitern studierten Glykolverbindungen sowie in den Zuckerverbindungen der Metallsalze äußert. Hier würde es sich nicht um eine Ladungswechselwirkung, sondern um teilweisen Abtausch von Hydratmolekülen der ersten Koordinationssphäre der Metallionen, also um einen Komplexumbau handeln.

Diese Auffassung erfährt eine gewisse Stütze durch die bereits angeführte Erfahrung, daß durch reines azidoides G.a. auch das Goldsol geschützt wird, bei welchem positivierbare Gruppen der Teilchenoberfläche nicht nachweisbar sind. Die Umhüllbarkeit oder Neigung zur Bildung eines G.a.-Films könnte auch hier durch die alkoholischen Hydroxylgruppen vermittelt sein. Eine gewisse Förderung des Schutzes durch 2-wertige Kationen am G.a. tritt beim Au-Sol etwas deutlicher als beim Sb_2S_3-Sol zutage. Dabei wird in Betracht zu ziehen sein, daß ein solcher kationischer „Brückeneffekt" wohl begünstigt wird, wenn es sich um die Koppelung zweier 1-wertiger Gruppen handelt, etwa Uronsäure einerseits und der nach W. Pauli und Mitarbeitern[29] das Goldsol aufladenden Aurochlorwasserstoffsäure oder analoger Komplexe sowie beim Kongoblausol[28] der Gruppe RSO_3^- anderseits. Bei den aufladenden ionogenen Komplexen unseres sulfidischen Sols handelt es sich hingegen um die 2- bis 3-wertigen Anionen der sulfantimonigen bzw. Orthoantimonsäure[30], welche durch weitgehende Inaktivierung und Anlagerung etwa von Ba^{++} einen „Brückeneffekt" desselben zur Uronsäuregruppe praktisch behindern können.

Die Ergebnisse bei der Schutzwirkung auf Sb_2S_3-Sol durch reinstes Dextrin ergänzen die Erfahrungen mit dem G.a.-Sol in durchaus widerspruchsloser Weise. Wichtig ist hier zunächst die Feststellung, daß die an der Elektrolytschwelle eben merkbar schützenden Konzentrationen sich beim D^1 nahe in dem gleichen Konzentrationsbereich 10^{-5} bis 10^{-6} Proz. bewegen wie beim G.a. Das gleiche gilt für die eine beginnende vollständige Flockung unterdrückenden Werte, die bei beiden lyophilen Kolloiden sich im Bereiche 10^{-4} bis 10^{-3} Proz. halten.

Gleiche Mengenverhältnisse besagen hier zugleich folgendes:

1. Nicht die Kettenlänge oder das Mgw. der Teilchen ist maßgebend, das bei G.a. mit 290000, bei D. im Mittel mit 6000 einzusetzen ist.

2. Die vorhandene Gesamtladung ist von keinem erheblichen Einfluß, denn im G.a. entfällt auf jeden 7., im Dextrin etwa auf jeden 230. Glykopyranoserest eine Säuregruppe.

3. Gleiche Mengenverhältnisse für vergleichbare Schutzeffekte bedeuten bei dem grundsätzlich verwandten Aufbau der beiden lyophilen Sole auch nahe die gleiche Anzahl von Monoseresten.

Denkt man sich, wie oben ausgeführt, die Monosereste mit ihren alkoholischen Gruppen als den maßgebenden Träger der Reaktion mit den metallischen Zentralatomen der Oberflächenkomplexe unseres Sb_2S_3-Sols, dann wäre es leicht vorstellbar, daß die schützende Teilchenvereinigung von der Kettenlänge wenig abhängig erscheint.

Ein besonderes Problem scheint darin gelegen, daß sowohl bei G.a. wie auch beim D. vom vollständig flockenden unteren Wert des Elektrolyten angefangen mit steigender Konzentration desselben auch die erforderliche vollständig schützende Konzentration wächst. Diese Zunahme der zum Schutze nötigen Menge des lyophilen Sols erstreckt sich symbat mit dem Anstieg der Konzentration des flockenden Elektrolyten zunächst über 1—2 Größenordnungen, um dann von mittlerem Salzgehalt an

[26]) Siehe Fußnote 10.

[27]) A. Grün und Bockisch, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3465 (1908); A. Grün und Boedecker, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1051 (1910). Vgl. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen (Stuttgart 1922)

[28]) Vgl. Fußnote 3.

[29]) W. Pauli und E. Weiß, Biochem. Z. **203**, 104 (1928); W. Pauli und L. Singer, ibid. **244**, 76 (1932).

[30]) Vgl. Fußnote 10, Sb_2S_3-Sol.

nicht mehr zu wachsen. Hier wäre jedoch folgendes zu bedenken. Nahe der Elektrolytschwelle sind wir im Gebiete der langsamen Koagulation und es genügt ein relativ geringer Gehalt an lyophilen Solteilchen, um, vor Entwicklung der flockenden Aggregation der lyophoben Teilchen, die zur Bildung einer schützenden Bedeckung ausreichende Anzahl wirksamer Teilchenzusammenstöße zu gewährleisten. Dieser erforderliche Gehalt an lyophilen Teilchen muß nun mit fortschreitender Koagulationsgeschwindigkeit zunehmen. Hat die letztere praktisch ihr Optimum erreicht, so wird auch ein zugehöriges Maximum der erforderlichen Schutzkolloidkonzentration existieren. Dieselbe würde dann auch für weiteren Anstieg des Salzgehaltes konstant bleiben. Allerdings gilt diese Betrachtung nur für den Fall, daß der steigende Elektrolytgehalt die hier bestimmenden Eigenschaften der lyophilen Teilchen nicht ändert.

Unsere Erfahrungen sprechen nun dafür, daß in Wirklichkeit in sehr hohen Elektrolytkonzentrationen gewisse Änderungen auch an unseren kolloiden Kohlehydraten eintreten, welche die Unterlage darstellen für den mit weiter steigendem Salzzusatz erfolgenden eigentümlichen Wiederanstieg der Schutzwirkung. Ein solcher wird erkennbar als ein Absinken des zur Aufhebung der Elektrolytflockung erforderlichen Minimumgehaltes an Schutzkolloid unter einen in mittleren Salzkonzentrationen bestehenden Höchstwert. Dieser bisher nicht bekannte Gang der Schutzwirkung (vgl. Fig. 1) wird mit höherer Kationenwertigkeit stärker ausgesprochen und ist beim Dextrin merkbarer als beim G.a. Als Erklärung für dieses Verhalten möchten wir annehmen, daß mit steigender Ionenstärke des Kations im zeitlichen Durchschnitt eine zunehmende Anlagerung desselben an die alkoholischen Gruppen unserer Kohlehydrate erfolgt, wobei die gebildeten komplexen Metallsalzalkoholate eine positive Aufladung der Assoziationsorte an der Hauptvalenzkette bewirken. In diesen hohen Salzkonzentrationen hat ferner durch Inaktivierung des Gegenions an den sauren Gruppen der Hauptvalenzkette zugleich eine sehr weitgehende Unterdrückung der freien negativen Kolloidladung stattgefunden. Die so zustande gekommene Verschiebung im Sinne einer Positivierung des lyophilen Sols würde eine gesteigerte Anlagerungsfähigkeit an das lyophobe Solteilchen zur Folge haben.

In der gleichen Weise wird von W. Pauli[31]) die von L. W. J. Holleman und Bungenberg de Jong[32]) beschriebene positive Umladung von G.a. in sehr hohen Konzentrationen selbst von 1-wertigen Metallionen, z. B. LiCl, erklärt, die mit der Kationenwertigkeit zunimmt. Wie der Vergleich mit den Umladungsstudien von W. Pauli[33]) mit H. Neurath sowie M. Alpern lehrt, kann für unsere Kohlehydrate eine Umladung etwa durch 1-wertige Kationen auf dem Wege einer Reaktion der ionogenen aufladenden Komplexe nicht in Frage kommen.

Das Verhalten der positiven Lyophoben, z. B. von Eisenoxydsol zu unseren lyophilen Solen, insbesondere dem G.a.-Sol, wird ganz überwiegend von einem anderen Prinzip beherrscht, nämlich der elektrostatischen Wechselwirkung entgegengesetzter Kolloide oder genauer der dieselben aufladenden ionogenen Komplexe. Die allgemeinen Linien dieser Wechselwirkung erscheinen zunächst einfach. Die bei einem bestimmten Verhältnis der kolloiden Komponenten gebildeten Assoziate oder Aggregate sind unter Ladungsverlust instabil und flocken. Enthalten diese Assoziate an der Oberfläche einen Überschuß des lyophilen Kolloides, so werden sie lösungsstabil und sind zugleich gegen koagulierende Elektrolyte geschützt. Flockung einerseits und Stabilisierung im Überschuß anderseits erscheinen nun an bestimmte Bedingungen geknüpft, wobei jedoch das Bestehen einer Flockbarkeit nicht notwendig den Effekt der völligen Zerteilung im Überschuß des Lyophilen zur Folge hat. Hier bedarf es in jedem Fall einer ins einzelne gehenden Analyse.

Betrachten wir vorerst die Verhältnisse beim Gummiarabikumsol, welches ein polyvalentes, negatives Kolloid darstellt, so findet sich wohl stets Flockung mit den bisher untersuchten, reinsten, positiven Kolloiden (zweierlei Eisenoxydsolen und dem Nachtblausol), allein deren Ausgiebigkeit schwankt etwas in ihrem Flockungsoptimum. Die Tabelle XX läßt dies an den mit herangezogenen Beispielen aus einer früheren Arbeit[34]) deutlich erkennen. Die Tabelle XX enthält zum Vergleiche auch die Mengen- und Ladungswerte[35]) im optimal flockenden Bereich.

Die Schwankungen in der Flockung[36]) hängen vor allem mit der Anlagerungsart der Solteilchen zusammen, welche die Bildung einer alternativen Aggregation und Auftreten eines Überschusses des G.a. im Assoziat begünstigen kann. Von größerem Interesse erscheint uns hier jedoch, daß von den angeführten Beispielen nur 2 und 3 eine völlige klare Zerteilung im Überschuß des G.a. erkennen lassen, während 1 auch im 1000fachen Überschuß sich nicht ändert. Letzteres, unser FeO · OH-Sol, weist jedoch auch die kleinste Ladung und Ladungsdichte auf. In diesem Falle darf wohl angenommen werden, daß, wie schon

[31]) W. Pauli, C. r. Carlsberg Lab. **1938**, Festschrift für S. P. L. Sörensen, erscheint eben.

[32]) L. W. J. Holleman und H. G. Bungenberg de Jong, Kolloid-Beih. **46**, 113 (1937).

[33]) Vgl. Fußnote 10, FeO · OH-Sol.

[34]) Siehe Fußnote 8.

[35]) Unter Benutzung der Ergebnisse von W. Pauli und F. Lang [Mh. Chem. **67**, 159 (1936)] für den Verdünnungseinfluß beim Nachtblausol korrigiert.

[36]) Es erscheint übrigens nicht ausgeschlossen, daß beim FeO · OH-Sol[11]) ein sehr enger Bereich starker maximaler Flockung in der Versuchsreihe seinerzeit übersehen wurde.

Tabelle XX. Optimale Kolloid-Kolloidflockung.

Lyophobes Sol	1. FeO · OH[1]	2. FeO · OH[11]	3. Nachtblau
Konzentration	0,0246 Proz.	0,031 Proz.	0,0035 Proz.
Ladung	$2{,}66 \cdot 10^{-6}$ n	$1{,}80 \cdot 10^{-5}$ n	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$ n
Ladung je g/Lit.	$1{,}06 \cdot 10^{-5}$ n	$5{,}76 \cdot 10^{-5}$ n	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$ n
Flockung	++	+	+++
G. a.-Konzentration	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$ Proz.	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$ Proz.	$6{,}0 \cdot 10^{-5}$ Proz.
G. a.-Ladung	$2{,}3 \cdot 10^{-5}$ n	$3{,}4 \cdot 10^{-5}$ n	$5{,}8 \cdot 10^{-7}$ n
Ladungsverhältnis der Sole G. a./Posit. Sol	9,0	2,0	$^1/_{17}$

oben ausgeführt, die Restladung der FeO · OH-Teilchen im Assoziat zu einer genügenden weiteren Anlagerung und Bedeckung mit G.a. nicht ausreicht. Hier bedarf es auch eines weit größeren Ladungsüberschusses von G.a. zur Flockung, verglichen mit dem mehr als fünfmal stärker aufgeladenen FeO · OH[11]-Sol. Besondere Aufmerksamkeit verdient der Umstand, daß das Nachtblau mit seiner höchsten Ladungsdichte bei einem G.a.-Gehalt vollständig flockt, welcher nur $^1/_{17}$ der Ladung des gut definierten Nachtblausols direkt neutralisieren könnte. Eine so geringfügige Reduktion derselben würde zur Flockung in keiner Weise ausreichen. Hier kann es sich nur um eine bei diesem niederen G.a.-Gehalt allein mögliche, dichte, nukleare Aggregation der Nachtblauteilchen um die G.a.-Teilchen handeln, wobei der größte Teil der Ladung durch die Inaktivierung der Gegenionen, infolge der starken Überschneidung der Gegenionenatmosphären in ähnlicher Weise vernichtet wird, wie etwa bei gewissen gegen Schütteln empfindlichen reinsten Solen oder bei manchen Flockungen derselben durch hochwertige Ionen[37]), deren Gesamtladung tief unter der des geflockten Sols gelegen ist. Solche Fälle wurden dort als Einschlußkoagulation bezeichnet. In unserem Beispiel des Nachtblausols erscheint übrigens eine anlagernde Mitwirkung der Monosereste der Hauptvalenzkette des G.a. durchaus möglich, für welche hier der H ihrer alkoholischen Gruppen als Brückenbindung mit dem N des Farbstoffes im Sinne von B. Eistert und E. Valkó[37]) funktionieren könnte.

Da es sich beim G.a. um ein polyvalentes, negatives Kolloid handelt, bestehen in seinen Wechselwirkungen mit positiven Lyophoben die engsten Beziehungen zum Verhalten der Proteine. Bei diesen ist nur noch der aufladende Einfluß der Salze auf die ursprünglich zwitterionische Form charakteristisch, deren Aggregate mit Lyophoben beim Albumin im Überschuß des Lyophilen ohne Salz instabil sind, während in unserem Beispiel, das Salz, wie schon erörtert, nur beim azidoiden G.a.[1] eine minimale Andeutung eines die Kolloid-Kolloidflockung hemmenden Effektes erkennen läßt.

Bezüglich der Sensibilisierungserscheinungen, die im unterschwelligen Flockungsgebiet auftreten, bedürfen die Angaben keiner näheren Erläuterung. Die Sensibilisierung darf wie schon bei den Proteinen als Ergebnis einer überwiegend nuklearen Aggregation der lyophoben Teilchen mit teilweiser Ladungsvernichtung angesehen werden. Wo die Flockung, wie beim Nachtblausol, mit steigendem G.a.-Gehalt durch ein vollständiges Maximum geht, um wieder zu verschwinden, da treten zu beiden Seiten desselben je ein Sensibilisierungsbereich auf. Bei unserem FeO · OH-Sol[1], dessen Flockung ihren Charakter im Überschuß nicht ändert, kommt nur ein einziges der Flockungszone vorausgehendes Sensibilisierungsgebiet zustande. Während ferner bei Nachtblausol, infolge dessen starker Aufladung ebenso wie beim FeO · OH-Sol[11] (Tabelle XX) in genügendem Überschuß des G.a. entsprechend der klaren Zerteilung auch eine volle Schutzwirkung gegen Elektrolytflockung besteht, bleibt in unserem FeO · OH-Sol[1] die K.K.Fl. fortbestehen und nur eine zusätzliche Elektrolytkoagulation erscheint gehemmt.

Bezüglich der Wechselwirkungen von reinstem Dextrin mit FeO · OH-Sol kann festgestellt werden, daß entsprechend dem Aufbau dieses relativ niedrigmolekularen lyophilen Kolloides eine Sensibilisierung hier wegfällt. Die erst bei hohem D-Gehalt auftretenden, im Überschuß von D nicht reversiblen Flockungswirkungen, konnten mit Sicherheit auf die 2-wertigen, esterartig gebundenen Phosphorsäurereste desselben bezogen werden. Der Effekt geht in höherem Salzgehalt durch die Inaktivierung dieser Anionen, zumal bei Anwesenheit höherwertiger Kationen zurück. Die Schutzwirkung wird, zum Unterschiede von den Verhältnissen beim Sb_2S_3-Sol, sowohl bei G.a. wie bei D. erst in Konzentrationen um 10^{-2} Proz., also um einige Größenordnungen höher als beim Sb_2S_3-Sol merklich, so daß die Teilchenvereinigung bei Gesamtladungen des Lyophilen erfolgt, welche die des FeO · OH-Sols erheblich überschreiten. Zur Erklärung erscheinen hier die elektrostatischen Wechselwirkungen der entgegengesetzten Gruppen ausreichend.

* * *

Die vorliegenden Beobachtungen lehren übereinstimmend, daß es unter Berücksichtigung der chemisch-konstitutiven Verhältnisse der Oberflächengruppen auf den Kolloidteilchen gelingt, auch scheinbare Anomalien und spezifische Abweichungen der Kolloid-Kolloidreaktionen verständlich zu machen. Dies gilt auch insbesondere

[37]) Vgl. Fußnote 10, FeO · OH-Sol.

[39]) Siehe E. Valkó, Kolloidchemie der Textilveredelung (Berlin 1937); Österr. Chem.-Ztg. **40**, 465 (1937).

für die Beziehungen der Erfahrungen an unseren Kohlehydraten zu solchen mit reinsten Proteinen sowie die Übertragung der an letzteren zuerst entwickelten Vorstellung von der Bedeutung der nuklearen und alternativen Aggregation für Sensibilisierung und Schutzwirkung.

Eine Vertiefung unserer Erkenntnis ist zunächst anzustreben durch das Studium der Wechselwirkung immer neuer verschiedener Typen hochgereinigter und elektro-chemisch-konstitutiv definierter Kolloide und anderseits die Herstellung von hochgereinigten Kolloid-Kolloidverbindungen, z. B. geschützten Kolloiden, aus den reinsten Komponenten und ihre nachträgliche, nochmalige, restlose Reinigung, wie es nun in der Tat durch die fortschreitende Vervollkommung der Elektrodekantation möglich geworden ist. In beiden Richtungen sind die Versuche im Gange.

Zusammenfassung.

1. Es werden an weiteren Beispielen die Wechselwirkungen durch Elektrodialyse und Elektrodekantation hochgereinigter, elektrochemisch charakterisierter lyophober und lyophiler Kolloide untersucht. Als Vertreter der ersteren dienten das negative Sb_2S_3-Sol und das positive FeO · OH-Sol. Die verwendeten lyophilen Sole von Gummiarabikum (G.a.) und Amylodextrin (D.) stellen zugleich zweierlei Typen dar, indem das erste einem hochmolekularen polyvalenten, negativen Kolloidelektrolyten entspricht, während das Dextrin aus weit kleineren Teilchen besteht, von denen nur ein Bruchteil eine negative einfache oder vereinzelt eine Doppelladung ($R \cdot PO_4^{--}$) trägt.

2. Beim Sb_2S_3-Sol ist die zum merklichen Schutze erforderliche Konzentration von G.a. bzw. D. sehr klein. Sie ist für beide Lyophilen nahezu gleich, trotz der großen Verschiedenheit der Ladungszahl. Die der Schutzwirkung zugrundeliegende Teilchenvereinigung läßt sich daraus widerspruchslos verstehen, daß hier die Monosereste der beiden Lyophilen mit den Oberflächenkomplexen des Antimontrisulfidsols unter Komplexbildung nach Art der Zuckerverbindungen der Metallsalze reagieren. Die Eigentümlichkeit, daß in sehr hohen Neutralsalzkonzentrationen die Schutzwirkung einen Anstieg erfährt, läßt sich aus einer Verschiebung der Ladung des lyophilen Kolloides nach der positiven Richtung durch eine Komplexbildung mit dem Salz, ähnlich wie bei den Metallsalzalkoholaten erklären, ebenso die Steigerung des Effektes mit der Wertigkeit des Kations.

3. Zum Unterschiede vom negativen Sb_2S_3-Sol zeigt das FeO · OH-Sol mit G.a. nicht nur Schutzwirkung, sondern erwartungsgemäß auch eine unter Umständen im Überschuß des G.a. reversible Flokkung der reinen Kolloide sowie Sensibilisierung gegen Elektrolyte. Maßgebend erscheinen hier die Ladungsdichte des lyophoben Kolloids, sowie der Aggregationstypus, nuklear in kleinen, alternativ in großen G.a.-Konzentrationen. Hier kommt die Schutzwirkung, verglichen mit dem Sb_2S_3-Sol bei einem weit höheren G.a.-Gehalt zustande, in welchem die negativen Ladungen für die Vereinigung mit dem positiven FeO · OH-Sol ausreichen.

4. Beim Dextrin fehlt erwartungsgemäß die Sensibilisierung des FeO · OH-Sols. Eine mäßige Flockung tritt jedoch in sehr hohen D.-Konzentrationen auf, die mit Sicherheit auf die zweiwertigen veresterten Phosphorsäurereste des Amylodextrins zurückzuführen ist. Auch hier lassen sich, wie beim G.a. und FeO · OH-Sol, alle Beobachtungen aus der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den entgegengesetzten Gruppen des lyophilen und lyophoben Kolloids verständlich machen.

5. Eine interessante Abweichung repräsentiert das positive Nachtblausol, welches mit einem G.a.-Sol flockt, dessen Ladung nur einen kleinen Bruchteil derjenigen des Farbsols beträgt. In diesem Falle handelt es sich um eine „Einschlußkoagulation" infolge der nuklearen Anlagerung der Farbsolteilchen wohl durch Verhaftung ihres N mittels des H als Brücke zu den alkoholischen Gruppen der Monosereste des G.a.

Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose. III.

Deformationsmechanismus und Quellungsanisotropie bei Hydratzellulose-Gelen verschiedenen Quellungsgrades.

Von P. H. Hermans (Breda-Ginneken) und A. J. de Leeuw (Delft).

(Eingegangen am 27. November 1937.)

1. Einleitung.

In den zwei vorangehenden Mitteilungen[1]) haben wir gezeigt, daß die Quellungsanisotropie ein Maß darstellt für die Teilchenorientierung in den Hydratzellulosegelen und daß ihre quantitative Verfolgung als Funktion des Dehnungsgrades es erlaubt, einen tieferen Einblick zu erhalten in den Deformationsmechanismus bzw. den Feinbau dieser Gele. Die Dehnungsversuche wurden dabei ausschließlich mit stark gequollenen Gelen durchgeführt.

In dieser Arbeit werden diese Untersuchungen ausgebreitet auf weniger stark gequollene Objekte.

[1]) I. Mitteilung: Kolloid-Z. **81**, 143 (1937); II. Mitteilung: ibid. **81**, 300 (1937).

2. Vorversuche mit starkgequollenen Zellulosexanthogenatfäden (Versuchsreihe I).

Um die Quellungsanisotropie bei der Dehnung trockner Zellulosefäden verfolgen zu können, mußte ein dazu geeignetes Quellungsmedium gesucht werden. Um uns nicht auf Wasser beschränken zu müssen, wurde die Quellung in 2 n Natronlauge herangezogen. In diesem Medium nehmen die trocknen Zellulosefäden einen Quellungsgrad von nahezu 500 Proz. an[2]). Um die Wirkung dieses Quellungsmittels kennen zu lernen, haben wir es in dieser Versuchsreihe zuerst auf Fäden bekannter Quellungsanisotropie angewandt, die (analog den Versuchsreihen der II. Mitteilung) durch Dehnen stark gequollener isotroper Xanthogenatfäden, nachheriges Zersetzen des Xanthogenats und Trocknen hergestellt wurden. Für die Technik der Versuche verweisen wir auf die II. Mitteilung.

Es wurden mit den in zunehmendem Maße gedehnten Fäden a, b, c, usw., die folgenden Zustände durchlaufen[3]):

1. Frischer Xanthogenatfaden in 2 n Ammonsulfat.
2. Der Faden in gedehntem Zustande unter Spannung.
3. Der gedehnte Faden nach Aufheben der dehnenden Kraft.
4. Der Faden in Gleichgewicht mit 0,5 n Natriumsulfatlösung.
5. Desgl. wieder in 2 n Ammonsulfat.
7. Desgl. in Wasser nach Absäuern in 1 n Schwefelsäure.
8. Desgl. in lufttrocknem Zustande.
9. Desgl. in Wasser.
10. Desgl. in 2 n Natronlauge.
11. Desgl. in Wasser.
12. Desgl. in lufttrocknem Zustande.

In jedem Zustande wurden Länge und Durchmesser der Fäden bestimmt (Tabelle I). Die daraus berechneten Volumina sind in Tabelle II zusammengestellt.

Der Tabelle I ist zu entnehmen, daß nicht

Tabelle I. Länge (in mm) und Durchmesser (in mm) verschieden gedehnter Xanthogenatfäden in den Zuständen 1 bis 12.

	l_1	d_1	l_2	l_3	d_3	l_4	d_4	l_5	d_5	l_7	d_7
a	152	1,42	152	152	1,42	164	1,53	151	1,41	124	1,17
b	152	1,42	192	156	1,38	165	1,51	153	1,38	127	1,15
c	152	1,42	222	176	1,28	173	1,46	162	1,33	139	1,095
d	152	1,42	264	238	0,98	200	1,31	195	1,16	182	0,903
e	152	1,43	294	277	0,82	237	1,44	237	0,97	232	0,744
f	152	1,42	314	302	0,73	265	1,03	267	0,85	264	0,634
g	152	1,42	331	316	0,69	285	0,97	286	0,79	283	0,592

	l_8	d_8	l_9	d_9	l_{10}	d_{10}	l_{11}	d_{11}	l_{12}	d_{12}
a	71	0,625	88	0,824	116	1,070	97	0,903	70	0,631
b	80	0,585	96	0,790	120	1,055	103	0,881	77	0,613
c	95	0,540	111	0,735	131	1,034	116	0,839	91	0,552
d	162	0,406	171	0,591	173	0,912	167	0,686	151	0,427
e	224	0,348	228	0,491	215	0,811	216	0,576	207	0,363
f	259	0,323	262	0,464	244	0,756	248	0,531	240	0,332
g	278	0,317	281	0,433	259	0,729	265	0,503	257	0,326

Tabelle II. Faden-Volumina in mm³ berechnet aus Tabelle I.

	φ_1	φ_3	φ_4	φ_5	φ_7	φ_8	φ_9	φ_{10}	φ_{11}	φ_{12}
a	241	241	324	236	133	21,8	46,8	104	62,2	21,9
b	239	234	294	230	131	21,4	47,1	105	62,8	22,7
c	241	226	281	220	131	21,7	47,1	110	64,2	21,8
d	242	180	268	205	117	21,0	46,9	113	61,7	21,6
e	244	146	244	175	101	21,4	43,2	111	56,4	21,4
f	241	126	222	151	83	21,2	44,4	110	55,2	20,8
g	240	117	209	139	78	21,9	41,5	108	52,8	21,4

[2]) Unter Quellungsgrad wird hier wieder verstanden das Verhältnis des Volumens des gequollenen Fadens zu dem des lufttrocknen Fadens.

[3]) Die Zustands-Indizes stimmen überein mit den in der II. Mitteilung bei den Versuchsreihen I bis III gebrauchten. — In unserer II. Mitteilung ist auf S. 323 in der Tabelle XV die unter d_7 stehende Zahl 1,196 zu verändern in 1,296.

nur bei der ersten Aufquellung im Zustande 4, sondern nachträglich auch bei der starken Aufquellung in 2n Natronlauge (Zustand 9→10) noch eine Aufquellungsretraktion[4]) stattfindet. Eigentümlicherweise beobachtet man bei dem Übergang 10→11 eine teilweise Umkehrung dieser Erscheinung, indem der Faden bei dem Entquellen länger wird. Beide Übergänge scheiden somit zur Bestimmung der Quellungsanisotropie aus.

In der Tabelle III sind die für die anderen dazu geeigneten Übergänge berechneten Quellungsanisotropien als Funktion der Dehnung l_5/l_1[4]) zusammengefaßt. In der letzten Vertikalspalte dieser Tabelle ist der elastische Dehnungsanteil ε[4]) angegeben.

Tabelle III. Quellungsanisotropie Q und elastischer Dehnungsanteil ε als Funktion der Dehnung v_5 bei Versuchsreihe I.

	l_5/l_1	Q 5→7	Q 7→8	Q 8→9	Q 11→12	Q Mittel	ε
a	1	1,9	1,2	1,3	1,1	1,4	—
b	1,01	1,0	1,7	1,8	1,3	1,5	0,90
c	1,07	1,3	2,2	2,2	1,9	1,9	0,66
d	1,29	3,9	9,9	8,3	5,9	7,0	0,27
e	1,59	14	32	23	14	20	0,12
f	1,70	30	50	38	18	26	0,08
g	1,89	32	48	31	18	—	0,08

Die Untersuchung der Volumveränderungen beim Durchlaufen der Zustände 3 bis 8 ergibt die gleichen Resultate wie bei den früheren in der II. Mitteilung ausführlich diskutierten Versuchen[5]). Wir werden uns daher hier beschränken auf eine Betrachtung der Dimensionsveränderungen in den Zuständen 9 bis 12.

Ein Blick auf die Tabelle II zeigt, daß während in den Zuständen 3 bis 7 das Volum der Fäden mit dem Dehnungsgrad stark abnimmt, diese Volumdifferenzen nach der ersten Trocknung der Fäden (Zustand 8) in den Zuständen 9, 10 und 11 viel geringer geworden, beziehungsweise nahezu verschwunden sind.

Nach der ersten Trocknung sind die großen intermizellaren Räume der im primär gebildeten Gel ursprünglich vorhandenen mizellaren Netzstruktur nicht mehr da (vgl. II. Mitteilung, S. 305).

Die zuletzt im Zustande 7 (Wasser) noch vorhandenen hohen Quellungsgrade werden nachher bei der Quellung in Wasser nicht mehr erreicht. Die Tatsache, daß nach der ersten Trocknung die stark gedehnten Fäden in Wasser (Zustand 9) etwas weniger aufquellen als der isotrope Faden, könnte darauf hinweisen, daß das Gesamtvolum der noch quellbaren amorphen Bereiche bei der Dehnung etwas zurückgegangen ist (vgl. II. Mitteilung, S. 316). Wie aus Tab. IV hervorgeht, beträgt der Unterschied im Quellungsgrad bis etwa 10 Proz.

Bei der überaus starken Quellung in 2 n Natronlauge (Zustand 10) findet wohl auch eine intramizellare Quellung statt und werden diese Unterschiede ausgeglichen. Bei der nachfolgenden Entquellung in Wasser (Zustand 11) ist, wie aus der Tabelle IV hervorgeht, die gleiche Erscheinung wieder da. Der Quellungsgrad im Zustande 11, nach der Laugenbehandlung, ist aber um den Faktor 1,3 höher als im Zustand 9 (siehe φ_{11}/φ_9 in Tabelle IV). Die Fäden wurden jeweils in den Zuständen 8 und 12 gewogen und wiesen dabei keine Gewichtsveränderung auf. Bei der zwischengeschalteten Quellung in 2 n Natronlauge ist daher keine Zellulosesubstanz in Lösung gegangen. Aus dem mittleren Gewicht der lufttrocknen Fäden (32,3 mg) und deren mittlerem Volumen 21,65 mm³ berechnet sich ein spezifisches Gewicht von 1,49 in guter Übereinstimmung mit dem früher gefundenen spezifischen Gewicht von 1,50.

Tabelle IV.

	φ_9/φ_{9a}	$\varphi_{11}/\varphi_{11a}$	φ_{11}/φ_9
a	1	1	1,33
b	1	1	1,33
c	1	1,03	1,36
d	1	1	1,31
e	0,92	0,91	1,31
f	0,95	0,89	1,24
g	0,89	0,85	1,27

3. Dehnungsversuche mit trocknen isotropen Fäden.

Läßt man frisch dargestellte isotrope Zellulosefäden, die bekanntlich einen Quellungsgrad

[4]) Vgl. II. Mitteilung.

[5]) Die —log ε versus D/D_0—1-Kurve zeigt ebenfalls den dort in Fig. 17 beschriebenen Verlauf.

von etwa 600 Proz. aufweisen, bei Zimmertemperatur an der Luft bei 60 Proz. R.F. trocknen, dann weisen sie, wie oben gezeigt wurde, ein spezifisches Gewicht von ungefähr 1,50 auf, bei einem Feuchtigkeitsgehalt von 10 Proz. In 1,5 g (1 ccm) Substanz sind somit 1,35 g Zellulose und 0,15 g Wasser enthalten. Setzen wir das spezifische Gewicht der Zellulose gleich dem röntgenographisch ermittelten spezifischen Gewicht der Hydratzellulose (1,58), dann sind also in 1 ccm der Fadensubstanz 1,35 : 1,58 = 0,854 ccm Zellulose enthalten und 0,146 ccm freier Raum vorhanden. Dieser freie Raum ist somit ganz mit Wasser angefüllt[6]). Solche lufttrockene isotrope Fäden sind aus der gleichen Substanz aufgebaut wie gewöhnliche Viskoseseidefäden, mit dem Unterschied, daß in ersteren die Mizelle völlig ungeordnet liegen. Bei der Quellung in Wasser nimmt die Länge der isotropen Fäden statt 2 bis 4 Proz., wie bei Viskoseseide, mehr als 30 Proz. zu. Diese Fäden haben eigentümliche Eigenschaften. Sie sind ebenso wie Kunstseidefäden klar durchsichtig[7]), aber zeigen eine Dehnbarkeit von mehr als 100 Proz.[8]). Ihre Bildsamkeit geht auch daraus hervor, daß man sie leicht zu flachen Bändchen auswalzen kann.

Bei ihrer Dehnung beobachtet man eine merkwürdige Erscheinung. Es erscheinen dabei milchlich weiße Stellen, die sich allmählich über den ganzen Faden ausbreiten. Kurz vor dem Erreichen der Bruchdehnung sind die Fäden dann völlig matt und undurchsichtig geworden. In nassem Zustande gedehnte Fäden zeigen diese Erscheinung nicht. Auf das Wesen dieser Erscheinung kommen wir gleich zurück.

In der Versuchsreihe II haben wir Dehnungs- und Quellungsversuche mit lufttrocknen isotropen Fäden angestellt. Es wurden dabei die folgenden Zustände durchlaufen:

1. Der Faden in ursprünglichem Zustande.
2. Der Faden in gedehntem Zustande (eingespannt).
3. Der gedehnte Faden nach Aufheben der dehnenden Kraft.
4. Der Faden in Gleichgewicht mit Wasser.
5. Der Faden in lufttrocknem Zustande.
6. Der Faden in Wasser, nachdem der trockne Faden vorher eine Stunde mit 2 n Natronlauge behandelt war. (Die Fadenabmessungen in der Lauge wurden nicht bestimmt.)
7. Der Faden wieder in lufttrocknem Zustande.

In der Tabelle V sind wieder die Fadenabmessungen, in Tabelle VI die daraus berechneten Fadenvolumina zusammengestellt. In der Tabelle VII sind die Werte der Quellungsanisotropie Q als Funktion des auf den Zustand 5 (nach erfolgter Aufquellungsretraktion) bezogenen Dehnungsgrads angegeben.

Bemerkenswert sind folgende Ergebnisse:

a) Die trocknen Fäden sind ebenso wie die stark gequollenen Fäden bis etwa 100 Proz. dehnbar.

b) Der elastische Dehnungsanteil (siehe Tabelle VII, letzte Vertikalspalte) ist viel geringer wie bei den gequollenen Fäden.

Es ist dies auch zu erwarten, falls der für die elastische Dehnung der stark gequollenen Fäden in der II. Mitteilung angenommene Mechanismus zutrifft. Die Packung der Zelluloseteilchen ist hier derart dicht, daß für die Deformation von

Tabelle V. Länge (in mm) und Durchmesser (in Mikron) verschieden gedehnter trockner isotroper Fäden in den Zuständen 1 bis 7.

	l_1	d_1	l_2	l_3	d_3	l_4	d_4	l_5	d_5	l_6	d_6	l_7	d_7
a	152	613	157	154	613	168	810	148	626	191	880	136	637
b	152	613	167	161	105	189	803	151	620	191	882	137	625
c	152	620	187	182	580	197	778	162	602	198	867	145	623
d	152	623	210	203	553	209	745	175	592	207	861	154	614
e	152	623	302	298	461	263	630	244	492	235	769	201	525

[6]) Die Wasseraufnahme durch Zellulose geht bekanntlich bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 4 Proz., mit einer Dichtezunahme des absorbierten Wassers einher. Vgl. z. B. Tilby und Maaß, Canad. J. Research. **7**, 162 (1933).

[7]) Die trocknen „isotropen" Fäden sind meistens optisch nicht mehr völlig isotrop. Es ist dies wohl darauf zurückzuführen, daß die Trocknung nicht über den ganzen Fadenkörper gleichmäßig, sondern mehr oder weniger schichtenweise erfolgt, wodurch innere Spannungen entstehen.

[8]) Die merkwürdige Tatsache, daß die trocknen isotropen Fäden dasselbe spezifische Gewicht haben als weitgehend orientierte Fäden, wurde schon in der II. Mitteilung (Abschnitt E) erwähnt und diskutiert.

Tabelle VI.
Fadenvolumina in mm^3 berechnet aus Tab. V.

	φ_1	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7
a	44,5	45,2	85,3	45,7	116	43,2
b	44,5	45,8	95,1	45,3	116	43,1
c	45,7	47,8	93,0	45,8	117	44,1
d	46,2	48,5	90,3	47,6	121	45,3
e	46,2	49,7	81,5	46,1	117	43,4

Tabelle VII.
Quellungsanisotropie Q und elastischer Dehnungsanteil ε trocken gedehnter Fäden als Funktion der Dehnung v_5 bei Versuchsreihe II.

	l_5/l_1	Q 4→5	Q 6→7	ε
b	1,02	1,37	1	0,40
c	1,09	1,35	1	0,14
d	1,19	1,32	1	0,12
e	1,65	3,6	3,5	0,027

Ketten in den amorphen Bereichen, ohne daß neue Berührungsstellen gebildet werden, der Raum nicht ausreicht.

c) Während bei den gequollenen Fäden das Volum φ_3 mit der Dehnung stark abnimmt (was hier natürlich unmöglich ist), beobachtet man hier eine zwar geringe, jedoch innerhalb der Meßgenauigkeit fallende Volumenzunahme.

d) Eine deutliche Zunahme der Quellungsanisotropie ist erst bei einem Dehnungsgrad 1,65 zu beobachten; sie bleibt aber weit zurück bei der Quellungsanisotropie stark gequollener Fäden des gleichen Dehnungsgrades. Es weist dies darauf hin, daß bei der Dehnung der trocknen Fäden nur eine sehr mangelhafte Orientierung der Teilchen stattfindet. Offenbar sind so viele Berührungsstellen zwischen den Teilchen vorhanden, daß von einer offenen netzartigen Struktur und einer regelmäßigen Drehung der Teilchen bei der Deformation, wie sie die für die gequollenen Gele entwickelte Netzvorstellung ergibt, nicht mehr die Rede sein kann. Es findet vielmehr eine unregelmäßige Verzerrung der inneren Struktur statt, wobei sogar stellenweise Risse und Spalten entstehen, die sich mit Luft füllen und die sich, wenn sie eine bestimmte Anzahl und Größe erreicht haben, als milchige Trübung der Masse dem unbewaffneten Auge verraten[9]). Wie wir oben gesehen haben, läßt sich sogar die damit einhergehende Vergrößerung des Volums in der Größenordnung von 7—8 Proz. beobachten.

e) Vergleicht man die Volumina der Zustände 11 in Tabelle II mit denen der damit vergleichbaren Zustände 6 in Tabelle VI, dann ergibt sich, daß der in jenem Falle noch hervortretende, mit dem Dehnungsgrad abnehmende Quellungsgrad in letztem Falle nicht vorhanden ist, da hier bei der Dehnung keine Zunahme des gittermäßig orientierten Anteils stattgefunden hat.

Es ist eine in der Technik durchaus bekannte und angewandte Erfahrung, daß die besten Orientierungseffekte erzielt werden, wenn die Dehnung bei genügend hohem Quellungsgrad (bzw. bei genügend erhöhter Temperatur) vorgenommen wird.

Das Entwerfen eines weiter ins einzelne gehenden Bildes der Vorgänge bei der Deformation der trocknen Zellulosefäden im Anschluß auf die in der II. Mitteilung entwickelten Vorstellungen über den Feinbau der Hydratzellulosegele, stößt auf erhebliche Schwierigkeiten. Die Eigenschaften des trocknen Gels sind, worauf dort schon hingewiesen wurde, noch voller Rätsel. Besonders die Tatsache, daß die trocknen Fäden eine nahezu ebenso große Dehnbarkeit aufweisen wie die stark gequollenen, ist schwer zu verstehen und man kommt hier wohl kaum um die Annahme einer Gleitung der Teilchen aneinander herum.

4. Dehnungsversuche mit trocknen isotropen „Luftfäden".

Die in den frischen, stark gequollenen, isotropen Xanthogenat- und Zellulosegelen zweifelsohne vorhandenen großen intermizellaren Kapillarräume, welche bei der Dehnung teilweise (jedoch nur unvollständig) zugezogen werden können, verschwinden, wie aus unseren Versuchen klar hervorgeht, beim Trocknen in irreversibler Weise. Nur ein kleiner Anteil der Quellung ist nach dem Trocknen reversibel und diese Quellung ist möglicherweise größtenteils nur noch eine Quellung der amorphen Bereiche.

Nach Freundlich unterscheidet man porös und nicht porös eintrocknende Gele[10]). Bei den

[9]) Halle, Kolloid-Z. **69**, 329 (1934) beobachtete bei der Kaltdehnung von Filmen aus Polyvinylalkohol das Entstehen einer milchigen Trübung. Erfolgte die Dehnung bei erhöhter Temperatur (80—90°), dann blieb diese aus. Die Röntgenuntersuchung ergab einen mangelnden Richteffekt bei der Kaltdehnung, einen viel besseren bei der Heißdehnung. In diesem analogen Fall hat die Temperatur eine ähnliche Wirkung wie der Quellungsgrad in unserem Falle.

[10]) Freundlich, Kapillarchemie II, S. 552, 4. Aufl. (Leipzig 1932). Früher gebrauchte Freundlich die weniger richtige Bezeichnung: nichtelastische und elastische Gele.

ersteren erreicht beim Eintrocknen die Volumabnahme bald eine Grenze, von der ab Luft an Stelle der Flüssigkeit in die Hohlräume des Gels eintritt und das Gel sich trübt. Dagegen wird Zellulose normalerweise zu den letzteren gerechnet. Beim Eintrocknen nimmt das Volum ständig ab bis zum völlig wasserfreien Zustande. Ersetzt man aber bei den frischen stark gequollenen Zellulosegelen das Wasser durch eine organische Flüssigkeit[11]) und läßt diese verdampfen, dann zeigt das Zelluloseorganogel den Charakter eines porös eintrocknenden Gels. Es können dabei außerordentlich interessante Beobachtungen gemacht werden und eine eingehendere Untersuchung dieser Erscheinungen wäre sicher lohnend. Wir wollen uns in diesem Zusammenhang auf folgende Mitteilungen beschränken.

Ein frisch dargestellter isotroper Zellulosehydratfaden mit einem Quellungsgrad von 560 Proz.[12]) wird 24 Stunden in 96proz. Alkohol gelegt und dann in einen Destillierkolben mit Xylol gebracht. Von dem Xylol wird soviel abdestilliert, bis das Destillat nicht mehr durch Wassertropfen getrübt ist. Der Quellungsgrad des Fadens ist dann (unter Xylol gemessen) auf 200 Proz. heruntergegangen. Wird der Faden aus dem heißen Xylol genommen, so wird er an der Luft sofort stark milchig trübe. Legt man den Faden aus dem Xylol sofort in trocknen Äther, beläßt ihn darin 24 Stunden und trocknet an der Luft, dann findet keine weitere Volumenänderung mehr statt und man erhält einen undurchsichtigen intensiv weißen Faden, der offenbar von ultramikroskopischen Gasräumen durchsetzt ist[13]). Dem Volumen und dem Zellulosegehalt nach sollten diese Fäden ein spezifisches Gewicht von etwa 0,75 aufweisen. Da diese „Luftfäden" aber eine große Menge Äther hartnäckig zurückhalten, welche sich auch bei stundenlangem Trocknen bei 105° nun sehr unvollständig entfernen lassen (!), ist ihr wirkliches spezifisches Gewicht immer viel höher. Das niedrigste spezifische Gewicht, das wir (durch Wägen und Messen des Fadenvolums) bei solchen Versuchen beobachtet haben, war 0,96[14]).

Legt man diese Fäden in Wasser, dann werden sie sofort wieder durchsichtig und haben nach abermaligem Trocknen das spezifische Gewicht von etwa 1,50. Dehnt man die „Luftfäden" auf dem Schopper'schen Apparate, dann nimmt ihr Volum ab und sie werden kurz vor dem Erreichen der Maximum-Dehnung ebenfalls wieder durchsichtig. Die feinen Gasräume werden dabei somit wieder zugezogen. Auch durch Auswalzen der Fäden zu einem flachen Bändchen verschwindet die weiße Trübung.

In der nun zu besprechenden Versuchsreihe III haben wir Dehnungs- und Quellungsversuche angestellt mit ähnlichen Fäden, die in etwas anderer Weise, und zwar wie folgt hergestellt wurden. Frische isotrope Xanthogenatfäden wurden durch Erhitzen in 2 n Ammonsulfatlösung in Zellulosehydratfäden umgewandelt und vollständig in Wasser ausgewaschen. Dann wurden sie 24 Stunden in 96proz. Alkohol, darauf 18 Stunden in trocknen Äther gelegt und während 36 Stunden an der Luft getrocknet. Schließlich wurde während 3 Stunden bei 105° nachgetrocknet. Diese Fäden waren noch fast durchsichtig und wiesen nur eine schwache Trübung auf. Es wogen 15,1 cm des 0,776 mm starken Fadens (Volum 0,712 ccm) 81,9 mg. Das spezifische Gewicht war also 1,14. Nach Einlegen in Wasser und abermaligem Trocknen hatte der Faden in lufttrocknem Zustande (60 Proz. r.F. in der Luft, Feuchtigkeitsgehalt des Fadens 11,1 Proz. auf trockne Zellulose) ein Volum von 0,0343 ccm und wog 51,5 mg (spezifisches Gewicht 1,50). Nehmen wir an, daß der Faden im ursprünglichen Zustande ebenfalls 11 Proz. Feuchtigkeit auf trockne Zellulose enthielt, dann waren also auf 46,4 mg Zellulose 5,1 mg Wasser und 29,8 mg Äther gebunden. Es folgt daraus die erstaunliche Tatsache, daß nach dreistündigem Trocknen bei 105° noch Äther im Betrage von 64 Proz. des Zellulosegewichtes in diesen Fäden gebunden geblieben ist[15]). Sie könnten daher

[11]) Bei verschiedenen Aquogelen ist es bekanntlich möglich, das Wasser durch andere Flüssigkeiten zu ersetzen. Graham beobachtete dies schon 1864 bei Kieselsäuregelen; vgl. Freundlich, loc. cit., S. 777; Stamm, Ind. Eng. Chem. **27**, 405 (1935).

[12]) Siehe Fußnote 2.

[13]) Bringt man den Faden aus dem Xylol in Paraffinöl, dann erhält man nach einiger Zeit klar durchsichtige, mit Paraffinöl imprägnierte Zellulosefäden. Die milchigweiße Trübung, welche der Faden in der kurzen Zeit, welche notwendig ist, um ihn aus dem Xylol in das Paraffinöl zu überbringen, annimmt, verschwindet dabei eigentümlicherweise an einigen Stellen ganz rasch, an anderen aber erst nach mehreren Tagen. Die Paraffinölfäden sind auffallend steif und viel weniger geschmeidig als die in Wasser gequollenen.

[14]) Es bedeutet dies, daß auf trockne Zellulose berechnet fast 30 Gew.-Proz. Äther nach dem Trocknen bei 105° zurückgehalten wurde.

[15]) Es kann diese mit aller Sicherheit festgestellte merkwürdige Tatsache wohl nur so verstanden werden, daß die äußere Rinde des Fadens durch eine Schicht trockne, nicht poröse Zellulose gebildet wird, welche für Äthermoleküle nur sehr schwer durchlässig ist. Es ist bekannt, daß auch trockne Cellophanfolien für die meisten Gase nicht durchlässig

besser als „Ätherfäden" als als „Luftfäden" bezeichnet werden. Jedenfalls hat aber das Zellulosegerüst in ihnen ebenso wie in den gequollenen Fäden eine poröse Struktur und erstreckt sich über das Doppelte des für trockne Zellulose normalen Raumes. Mit diesen Fäden wurden nun zwecks Messung der Quellungsanisotropie die folgenden Zustände durchlaufen:

1. Der Faden im ursprünglichen Zustand.
2. Der Faden in gedehntem Zustand (eingespannt).
3. Der gedehnte Faden nach Aufheben der dehnenden Kraft.
4. Der Faden im Gleichgewicht mit Wasser.
5. Der Faden in lufttrocknem Zustande.
6. Wie 4.
7. Wie 5.

Die Tabelle VIII gibt die Fadenabmessungen, die Tabelle IX die Fadenvolumina. In der Tabelle X sind die auf den Zustand 5 bezogenen Dehnungsgrade v_5[16]), die realtive Volumenverminderung des Fadens im Zustand 3, die Werte der Quellungsanisotropie bei den Übergängen 4→5, 5→6 und 6→7 und der elastische Dehnungsanteil ε zusammengestellt.

Tabelle VIII. Länge (in mm) und Durchmesser (in Mikron) verschieden gedehnter isotroper Luft(Äther-)fäden in den Zuständen 1 bis 7.

	l_1	d_1	l_2	l_3	d_3	l_4	d_4	l_5	d_5	l_6	d_6	l_7	d_7
a	151	775	181	171	711	182	921	130	589	161	799	126	586
b	152	787	212	199	665	193	891	149	552	176	787	145	552
c	152	759	243	230	558	213	793	181	497	202	747	177	497
d	151	781	261	246	528	226	723	201	470	217	692	197	470
e	152	778	281	263	503	240	702	219	458	233	659	216	455
f	151	775	293	274	479	252	650	234	439	246	641	230	436

Tabelle IX.
Fadenvolumina in mm³ berechnet aus Tab. VIII.

	φ_1	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7
a	71	68	122	36	81	34
b	74	69	122	36	86	35
c	69	56	106	35	89	34
d	72	54	93	35	82	34
e	72	53	93	36	80	35
f	71	49	83	35	79	34

Aus dem Zahlenmaterial ergibt sich folgendes:

a) Die Dehnbarkeit der Fäden ist auch hier wieder etwa 100 Proz.

b) Der elastische Dehnungsanteil (Tab. X) ist größer als bei den nicht porösen trocknen Fäden der Versuchsreihe III. Die Packung der Elementarteilchen ist weniger dicht, und es sind elastische Formänderungen in höherem Ausmaß wieder möglich (vgl. Abschnitt 3). In der Fig. 1 ist der elastische Dehnungsanteil als Funktion von v_3 für die Versuchsreihen I, II und III dargestellt.

c) Das Volum des porösen Fadens nimmt bei der Dehnung mit mehr als 30 Proz. ab (Tabellen IX und X). Die Struktur wird also bei der Dehnung, ebenso wie bei den stark gequollenen Fäden, zugezogen.

d) Im Zustand 4 findet eine charakteristische Aufquellungsretraktion statt mit einer für die Quellung in Wasser übernormalen Volumzunahme (vgl. in Tabelle IX die Werte φ_4 und φ_6). Diese ist aber nur so lange übernormal (Fäden a,

Tabelle X. Relative Volumabnahme bei der Dehnung, Quellungsanisotropie Q und elastischer Dehnungsanteil ε als Funktion der Dehnung v_3 bzw. v_5 bei Versuchsreihe III.

	l_3/l_1	l_5/l_1	φ_3/φ_1	Q 4→5	Q 5→6	Q 6→7	ε
a	1,13	1,00	0,96	1,38	1,49	1,32	0,35
b	1,31	1,15	0,93	2,08	2,36	1,99	0,20
c	1,51	1,39	0,81	3,38	4,80	3,57	0,15
d	1,63	1,55	0,75	7,2	5,93	4,65	0,14
e	1,73	1,69	0,74	5,3	6,86	5,68	0,14
f	1,81	1,80	0,69	6,2	8,45	6,75	0,14

sind. In Übereinstimmung damit ist die Beobachtung, daß beim Zerschneiden des an sich geruchlosen Fadens in kurze Abschnitte ein starker Äthergeruch auftritt.

[16]) Da leider die Meßreihe mit einem nicht gedehnten isotropen Faden ausgefallen ist, wurde die Länge des ungedehnten Fadens im Zustand 5 aus der Volumkontraktion berechnet zu 130 mm.

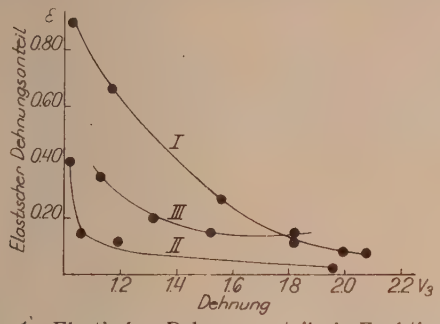


Fig. 1. Elastischer Dehnungsanteil als Funktion der Dehnung bei stark gequollenen (I), trocknen (II) und „Luft"-Fäden (III).

b und c), wie der elastische Dehnungsanteil ε (Tabelle X) noch abnimmt.

e) Aus der Tabelle X ergibt sich, daß die Quellungsanisotropie mit dem Dehnungsgrad zuerst deutlich ansteigt, aber oberhalb der Dehnung, bei der der elastische Dehnungsanteil sein Minimum erreicht, nahezu konstant wird. Es findet somit anfangs eine bessere Ausrichtung der Elementarteilchen statt als bei den nichtporösen trocknen Fäden der Versuchsreihe II, die aber erheblich zurückbleibt bei dem Orientierungsgrad, der sich bei den feuchten gequollenen Fäden bei entsprechender Dehnung einstellt.

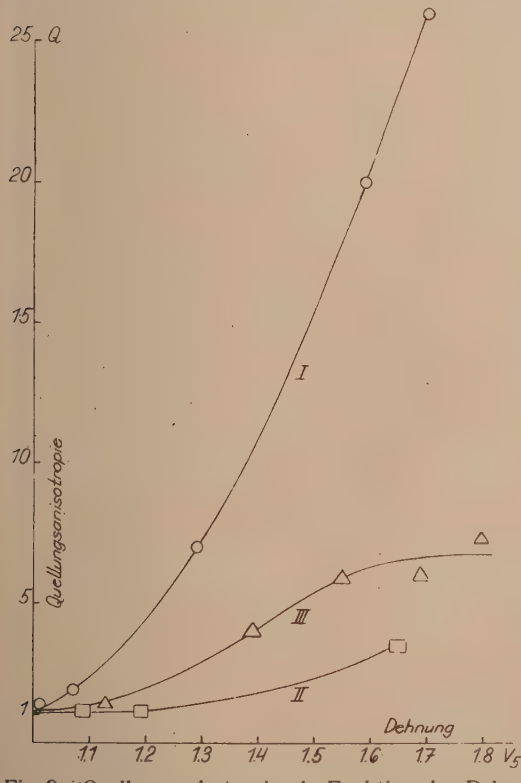


Fig. 2. Quellungsanisotropie als Funktion der Dehnung für stark gequollene (I), trockne (II) und „Luft"-Fäden (III).

In der Fig. 2 sind die Mittelwerte der bei den Versuchsreihen I, II und III ermittelten Q-Werte als Funktion von v_5 dargestellt. Die unvollkommene Ausrichtung der Teilchen in der Versuchsreihe III weist darauf hin, daß hier zugleich auch eine unregelmäßige Verzerrung der inneren Struktur auftritt, die nach den Ergebnissen der Versuchsreihe II mit der Ausbildung von ultramikroskopischen Rissen und Spalten einhergeht. In Übereinstimmung damit verliert der Faden bei der Dehnung einen Teil des vorher selbst bei einer Temperatur von 105° noch zurückgehaltenen Äthers[17]).

Die isotropen Luft(bzw. Äther-)fäden haben also noch eine dem stark gequollenen feuchten Zustande einigermaßen ähnliche Struktur. Beim Einlegen in Wasser erreichen sie noch einen Quellungsgrad von etwa 360 Proz. (φ_4, Tab. IX) im Gegensatz zu normalerweise 200 Proz. Bei ihrer Dehnung spielen sich ähnliche Vorgänge ab wie bei den stark gequollenen Fäden. Nach einer Dehnung von 50—60 Proz. ist ihre Struktur aber soweit verdichtet worden, daß sie sich bei weiterem Strecken wie die nicht porösen trocknen Fäden verhalten (Q nimmt nicht merklich mehr zu). Das verschiedene Verhalten der stark gequollenen Fäden, der Luftfäden und der trocknen Fäden spiegelt sich auch in ihren mechanischen Eigenschaften bzw. in dem Kraft-Dehnungsdiagramm. Es ergeben sich daraus für das Verständnis der mechanischen Eigenschaften von Zellulosefäden interessante Daten. In einer folgenden Mitteilung hoffen wir darauf zurückzukommen.

5. Bemerkungen zu der Dehnbarkeit gequollener und trockner Zellulosefäden.

Aus den Daten dieser und der II. Mitteilung ergibt sich, daß die isotropen Fäden unabhängig von ihrem Quellungsgrad alle eine Dehnbarkeit von ungefähr 100 Proz. aufweisen[18]). Es gilt dies für die 1100 bis 1200 Proz. gequollenen Xanthogenatfäden, die 500 bis 600 Proz. gequollenen Hydratzellulosefäden, die trocknen Fäden sowie

[17]) In einigen speziellen Versuchen wurden Ätherfäden mit einem Äthergehalt von 20—22 Proz. gleich vor und gleich nach der Dehnung gewogen und ein Gewichtsverlust von 8—10 Proz. festgestellt.

[18]) Alle gefundenen Bruchdehnungen liegen etwa zwischen 1,8 und 2,2.

für die „Luft"-Fäden. Bezieht man aber den Dehnungsgrad nicht auf den tatsächlichen Ausgangszustand bei der Dehnung, sondern immer auf den entsprechenden Trockenzustand, dann kommt noch ein eigentümlicher Unterschied heraus.

Wird ein isotroper Xanthogenatfaden von 100 cm Länge in einen trocknen Zellulosefaden verwandelt, dann ist seine Trockenlänge etwa 46 cm (vgl. Tabelle I). Verwandelt man dagegen den um 100 Proz. gedehnten Xanthogenatfaden in einen trocknen Zellulosefaden, dann mißt dieser etwa 185 cm. Bezogen auf den trocknen Zustand hat also eine vierfache Streckung des Fadens stattgefunden. In der Fig. 3 ist die Trockenlänge l_t eines in gequollenem Zustande gedehnten Fadens, ausgedrückt in Prozent der Trockenlänge des isotropen Fadens, als Funktion des Dehnungsgrades v_3 dargestellt.

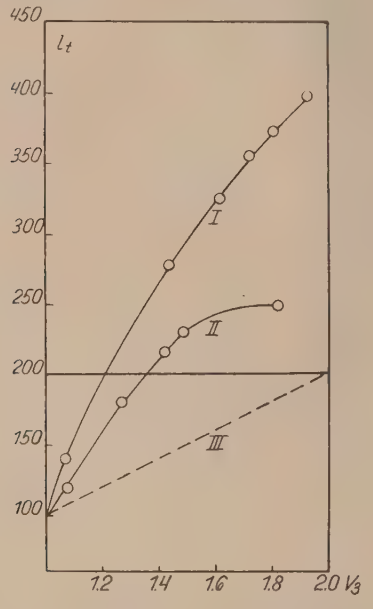


Fig. 3. Trockenlänge l_t des im gequollenen Zustande gedehnten Fadens als Funktion des Dehnungsgrades v in Prozent der isotropen Trockenlänge; I als Xanthogenatfaden gedehnt, II als Hydratzellulosefaden gedehnt, III trocken gedehnt.

Die Kurve I entspricht der Versuchsreihe III der II. Mitteilung[19]) und also der Dehnung isotroper Xanthogenatfäden. Die Kurve II entspricht der Versuchsreihe V der II. Mitteilung (gedehnte Hydratzellulosefäden). Die gestrichelte Kurve III entspricht den trocken gedehnten Fäden und ist natürlich eine gerade Linie. Die Punkte der Versuchsreihe III dieser Mitteilung (Luftfäden) fallen ebenfalls genau auf diese Kurve (vgl. l_5 in Tabelle VIII). Der Dehnungsgrad, bei dem eine 100proz. Verlängerung des trocknen Fadens erreicht wird, ist im Falle I—1,21, im Falle II—1,36 und im Falle III natürlich 2,0

Es könnte nun der Einwand aufkommen, daß die niedrigen Werte der Quellungsanisotropie, welche die trocken gedehnten Fäden der Versuchsreihe II in der Nähe ihres Bruchpunktes, aufweisen (vgl. Fig. 2), im Gegensatz zu den viel höheren Werten der im gequollenen Zustand gedehnten Fäden gleichen Dehnungsgrades, nicht der mangelhaften Orientierung der Teilchen bei der Trockendehnung zuzuschreiben wäre, wie wir es oben getan haben, sondern einem ungenügenden Dehnungsgrad bezogen auf den trocknen Zustand. Auch die stark gequollenen Xanthogenat- und Zellulosefäden weisen bei einer Dehnung von 1,21 bzw. 1,36 noch eine niedrige Orientierung auf (vgl. Fig. 2 und II. Mitteilung, Fig. 7 und Fig. 23).

Außer durch die Tatsache, daß es keinen triftigen Grund gibt, um auch bei den gequollenen Fäden die Dehnung nicht auf den wirklichen, sondern immer auf den entsprechenden trocknen Zustand zu beziehen, kann diesem Einwand dadurch begegnet werden, daß die Meßpunkte der Versuchsreihe III (trockne Luftfäden) genau mit der Kurve III der Fig. 3 (kompakte trockne Fäden) übereinstimmen, während jedoch der dort erreichte Orientierungsgrad bedeutend höher ist als bei den letzteren.

Inzwischen beleuchten diese Überlegungen den für die Technik interessanten Gesichtspunkt, daß mit einer in gequollenem Zustande vorgenommenen Streckung gegebener Größe mit Bezug auf das erstrebte trockne Endprodukt viel größere Effekte erzielt werden als bei Strekkung in weniger gequollenem Zustande, nicht nur mit Bezug auf den erreichbaren Orientierungsgrad in der Faser, sondern auch mit Bezug auf dessen Titer[20]). Die Abhängigkeit vom Quellungsgrad dieses Effektes mit Bezug auf den Titer ist aus der Fig. 3 klar zu sehen.

Zusammenfassung.

Die in der II. Mitteilung beschriebenen Versuche über den Verlauf der Quellungsanisotropie bei der Dehnung stark gequollener Hydratzellulosegele werden auf Gele geringeren Quel-

[19]) Kolloid-Z. **81**, 323 (1937); es wurde diese Versuchsreihe gewählt, weil die Fäden hier sofort nach der Dehnung zu Zellulose fixiert wurden.

[20]) In der Praxis übliche Bezeichnung für das Gewicht pro Längeneinheit.

lungsgrades ausgedehnt. Während bei der Dehnung gequollener isotroper Fäden eine nahezu vollständige Orientierung der Elementarteilchen in der Dehnungsrichtung erreicht werden kann, findet bei der Dehnung isotroper Fäden in lufttrocknem Zustande kaum noch eine Orientierung statt. Dennoch weisen die gequollenen und die trocknen Fäden eine nahezu gleiche Dehnbarkeit von etwa 100 Proz. auf. Bei der Dehnung in trocknem Zustande findet ein Zerreißen der inneren Struktur statt und es bilden sich im Faden zahlreiche gasgefüllte Hohlräume ultramikroskopischer Dimensionen, die eine starke mattweiße Trübung des Gels hervorrufen. Durch Ersetzen des Wassers in starkgequollenen Hydratzelluloseaquogelen durch organische Flüssigkeiten gelingt es, voluminöse Organogele herzustellen, die nur etwa 50 Volumprozent Zellulose enthalten. Durch Verdampfen der organischen Flüssigkeit gelingt es dann mitunter, stark mattweiße Zelluloseaerogele darzustellen, mit einem unterhalb 1 liegendem spezifischen Gewicht. Diese Gele halten aber beträchtliche Mengen der organischen Flüssigkeit hartnäckig zurück. Es wurden Fäden erhalten, welche nach dreistündigem Erhitzen auf 105° noch bis zu 60 Proz. des Zellulosegewichtes an gebundenem Äther enthielten.

Bei der Dehnung dieser Aero- und Organogele findet, nach dem Verlauf der Quellungsanisotropie beurteilt, eine bessere Ausrichtung der Elementarteilchen statt als bei der Dehnung der kompakten, trocknen Zellulosefäden. Die Teilchenorientierung ist aber weniger vollkommen als bei der Dehnung der stark gequollenen Aquogele.

Es wird gezeigt, daß bei gegebenem Strekkungsgrad der Trockentiter des gestreckten Fadens abhängig ist von dem Quellungsgrad während des Streckungsvorganges, und zwar stark abnimmt bei steigendem Quellungsgrad.

* * *

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde wieder größtenteils im Laboratorium des Herrn Prof. G. van Iterson Jr., Delft, ausgeführt. Wir danken Herrn Prof. van Iterson auch an dieser Stelle für die Förderung dieser Arbeit.

Vergleich der dielektrischen Eigenschaften von Triazetylstärke und Triazetylzellulose und die dielektrischen Eigenschaften der Benzollösungen der Tribenzyl- und Palmitylzellulose.

Von I. Sakurada und S. Lee. (Eingegangen am 31. August 1937.)

(Aus dem Technisch-Chemischen Institut der Kaiserlichen Universität zu Kioto.)

Nach den gleichen Methoden wie in den früheren Mitteilungen[1]) wurden die dielektrischen Eigenschaften der Chloroformlösungen der Triazetylstärke und die Benzollösungen der Tribenzyl- und Palmitylzellulose untersucht. Es wurde dabei besonderer Wert darauf gelegt, die dielektrischen Eigenschaften der Triazetylstärke und Triazetylzellulose genau vergleichen zu können.

Experimenteller Teil.

1. Triazetylstärke[2]), Tribenzylzellulose[3]) und Palmitylzellulose[4]) wurden nach den besonderen Vorschriften von I. Sakurada und Mitarbeitern hergestellt und durch wiederholte Umfällung gereinigt.

	Proz.	gef.	ber.	P_E
Triazetylstärke	CH_3COOH	62,1	62,5	59,4
Tribenzylzellulose	C	74,63	75,00	122,3
	H	6,59	6,48	
Tripalmitylzellul.	$C_{15}H_{31}COOH$	86,7	87,6	244,6

Einfachheitshalber wurden in der obigen Tabelle die Werte der optischen Polarisation P_E auch angegeben.

Es wurden hier für die Untersuchung außer Triazetylstärke niederviskose Präparate herangezogen, weil man mit diesen leicht konzentriertere Lösungen herstellen und die Bestimmungen genau durchführen kann. In der Tabelle I wurden $(\eta_{sp}/c)_{c\to 0}$-Werte von den verschiedenen Zellulosepräparaten angegeben. Es wurden ferner das Molekulargewicht von Triazetylstärke und Triazetylzellulose im Sinne von H. Staudinger berechnet bzw. geschätzt.

[1]) I. Sakurada und S. Lee, Kolloid-Z. **71**, 94 (1935); **72**, 320 (1935).

[2]) I. Sakurada und R. Inoue, J. Soc. Chem. Ind. Japan **39**, 48B (1936).

[3]) T. Nakashima und I. Sakurada, J. Soc. Chem. Ind. Japan **32**, 24 (1929).

[4]) G. Kita, T. Mazume, I. Sakurada und T. Nakashima, Kunststoffe **16**, Nr. 3 (1926).

Tabelle I.

Substanz	$(\eta_{sp}/c)_{c\to 0}$ bei 20° C	Mol-Gew. nach H. Staudinger
Tribenzylzellulose . . .	0,226	
Dibenzylzellulose . . .	1,15	
Tripalmitylzellulose . .	0,306	
Triazetylstärke	1,74	502000
Triazetylzellulose 1 . .	0,068	3700
Triazetylzellulose 2 . .	0,446	24200

Die Ergebnisse der dielektrischen Messungen sind in den Tabellen II, III und IV wiedergegeben.

Die Molekularpolarisation der drei Substanzen in Abhängigkeit von der Konzentration wurde in Fig. 1, 2 und 3 wiedergegeben; nur Tribenzylzellulose zeigt eine deutliche Abhängigkeit. Bei Palmitylzellulose ist die Abweichung ziemlich groß.

Tabelle II. D.K. und Dichte der Chloroformlösungen der Triazetylstärke und spezifische Polarisation und Molekularpolarisation der Triazetylstärke in Chloroformlösungen.

Temp. °C \ Konz. der Triazetylstärke in Gewichts-Proz.	0,0000	1,2273	1,8433	2,134	3,1883	4,3016
			D.K. ε			
10	5,005	5,0043	5,006	5,011	5,006	5,006
20	4,826	4,835	4,837	4,8363	4,839	4,8393
30	4,646	4,656	4,663	4,6666	4,673	4,6815
40	4,487	4,4983	4,507	4,5105	4,520	4,533
50	4,3425	4,356	4,363	4,365	4,381	4,395
			Dichte d			
10	1,5073	1,5060	1,5060	1,5058	1,5040	1,5034
20	1,4889	1,4874	1,4869	1,4868	1,4852	1,4842
30	1,4695	1,4682	1,4680	1,4677	1,4666	1,4652
40	1,4505	1,4491	1,4490	1,4488	1,4482	1,4458
50	1,4321	1,4310	1,4300	1,4304	1,4290	1,4257
			Spezifische Polarisation P			
10	—	0,4025	0,3993	0,4086	0,4063	0,4022
20	—	0,4392	0,4297	0,4218	0,4234	0,4176
30	—	0,4384	0,4373	0,4405	0,4357	0,4371
40	—	0,4449	0,4443	0,4456	0,4393	0,4509
50	—	0,4445	0,4530	0,4410	0,4545	0,4689
			Molekularpolarisation P_G			
10	116,5	115,92	114,99	117,69	117,0	115,8
20	122,8	126,48	123,75	121,46	121,9	120,3
30	126,1	126,25	125,93	126,86	125,5	125,9
40	128,1	128,12	127,96	128,35	126,5	129,8
50	129,1	128,11	130,46	127,00	130,9	(135,0)

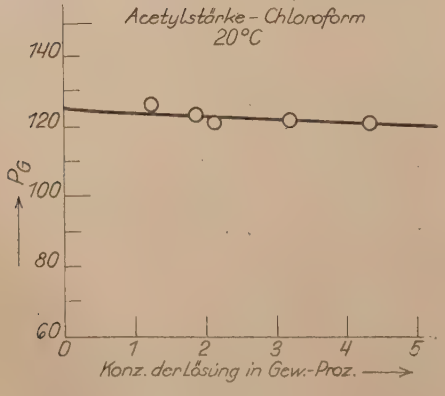


Fig. 1

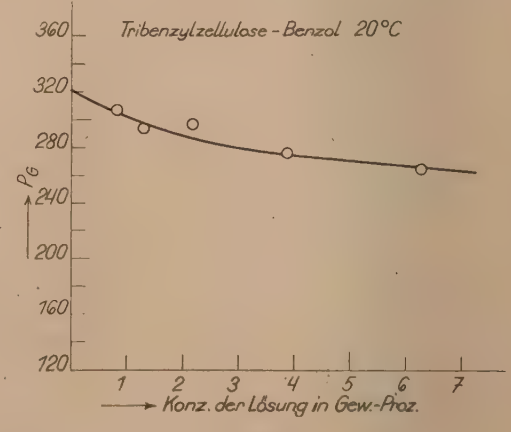


Fig. 2

Tabelle III. D,K. und Dichte der Benzollösungen der Tribenzylzellulose und spezifische Polarisation und Molekularpolarisation der Tribenzylzellulose in Benzollösungen.

Temp. °C \ Konz. der Tribenzylzellulose in Gew.-Proz.	0,000	0,7950	1,2616	2,1646	3,8525	6,254
			D.K. ε			
20	2,283	2,3032	2,3127	2,3358	2,3677	2,4132
35	2,253	2,274	2,282	2,3021	2,3374	3,3824
50	2,223	2,243	2,2565	2,2827	2,3026	2,3517
			Dichte d			
20	0,87920	0,88126	0,88232	0,88470	0,88908	0,89522
35	0,86312	0,86520	0,86628	0,86870	0,87308	0,87928
50	0,84710	0,84905	0,85042	0,85270	0,85708	0,86334
			Spezifische Polarisation P			
20	—	0,71052	0,68075	0,68858	0,63922	0,61231
35	—	0,74006	0,67899	0,66841	0,64867	0,61987
50	—	0,74061	0,75722	0,73688	0,63650	0,62809
			Molekularpolarisation P_G			
20	321,0	307,80	294,22	297,6	276,3	264,64
35	321,0	319,85	293,46	288,9	280,35	267,90
50	341,0	320,08	327,26	318,5	275,1	271,45

Tabelle IV. D.K. und Dichte der Benzollösungen des Zellulosepalmitats und spezifische Polarisation und Molekularpolarisation des Zellulosepalmitats in Benzollösungen.

Temp. °C \ Konz. d. Zellulosepalmitats in Gew.-Proz.	0,000	1,0936	1,354	1,8306	2,2243	2,316	3,952	6,754
				D.K. ε				
20	2,283	2,2883	2,2871	2,2894	2,2908	2,2965	2,3054	2,3144
35	2,253	2,2589	2,2575	2,2616	2,2626	2,2684	2,2785	2,288
50	2,223	2,2300	2,228	2,2362	2,237	2,240	2,249	2,255
				Dichte d				
20	0,87920	0,88002	0,8801	0,8805	0,8808	0,88092	0,88206	0,88390
35	0,86312	0,86400	0,86418	0,86452	0,86496	0,86480	0,86626	0,86834
50	0,84710	0,84790	0,84801	0,84872	0,84894	0,84891	0,85033	0,85277
				Spezifische Polarisation P				
20	—	0,4001	0,3797	0,3789	0,3789	0,4243	0,4198	0,4008
35	—	0,4145	0,3855	0,4025	0,3921	0,4460	0,4362	0,4111
50	—	0,4397	0,3979	0,4916	0,4327	0,4609	0,4431	0,3970
				Molekularpolarisation P_G				
20	322,0	322,2	305,8	305,2	305,2	341,7	338,1	322,8
35	326,0	333,8	310,4	324,1	315,8	359,2	351,3	331,1
50	352,0	354,1	320,4	395,8	348,3	371,2	356,9	319,7

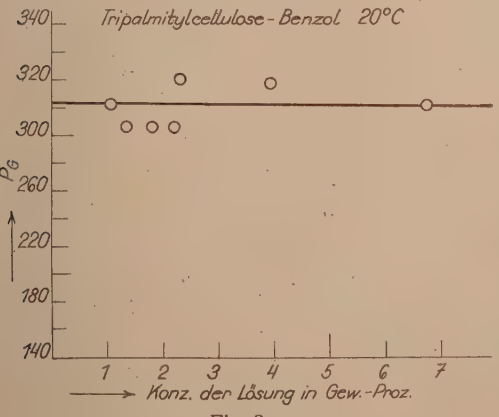


Fig. 3

Diskussion der Ergebnisse.

2. Vergleich der dielektrischen Eigenschaften der Triazetylstärke und Triazetylzellulose.

Es wird heute allgemein angenommen, daß Kettenmoleküle der Zellulose aus β-glukosidisch gebundenen und Stärke aus α-glukosidisch gebundenen Glukoseresten besteht. Neuerdings wurde von H. Staudinger und Mitarbeitern darauf hingewiesen, daß die Makromoleküle der Zellulose in verdünnten Lösungen langgestreckt und fadenförmig sind, während die der Stärke verzweigt sind[5]). Es ist in dieser Beziehung wichtig zu sehen, wie weit die chemisch konsti-

[5]) H. Staudinger und Husemann, Ann. **527**, 195 (1937).

tutiven Unterschiede in den dielektrischen Eigenschaften sich bemerkbar machen. Zu diesem Zweck wurde das Dipolmoment der Triazetylstärke in bezug auf das C_6-Grundmolekül bei verschiedener Temperatur berechnet und mit dem der Triazetylzellulose in der vorangehenden Abhandlung verglichen. Obwohl der Polymerisationsgrad beider Substanzen nicht derselbe ist, bietet dies für den Vergleich keine Störung, da es früher festgestellt worden ist, daß die dielektrischen Eigenschaften der Triazetylzellulose von dem Polymerisationsgrad unabhängig sind[6]).

Temperaturabhängigkeit der Dipolmomente der Triazetylstärke und Triazetylzellulose in bezug auf das C_6-Grundmolekül.

Temperatur ° C	10	20	30	35	40	50
Triazetylstärke	1,62	1,75	1,80	—	1,86	1,91
Triazetylzellulose 2	—	1,76	—	1,80	—	1,94

Die Zahlen wurden ebenfalls in Fig. 4 wiedergegeben. Man erhält hieraus das überraschende Ergebnis, daß die chemisch verschieden gebauten Stoffe: Zellulose und Stärke, sich in der Lösung nicht nur bei einer Temperatur, sondern bei den verschiedenen Temperaturen dielektrisch vollkommen identisch verhalten.

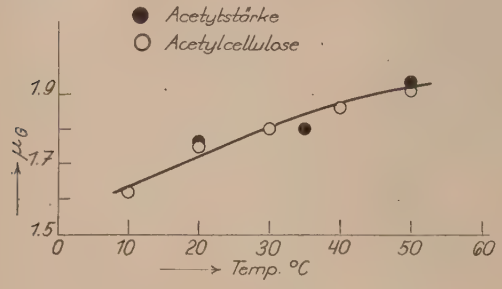


Fig. 4

3. Modellmäßige Berechnung des Dipolmoments der hochpolymeren Verbindungen.

In einer der früheren Abhandlungen wurde rechnerisch gezeigt, daß das Moment einer n-gliedrigen polymeren Substanz $n\mu_R$ ist, wobei μ_R das Gruppenmoment eines Gliedes, d. h. eines Grundmoleküls bedeutet[7]). Wenn man hier das Moment nicht in bezug auf das wahre kinetische Molekül, sondern in bezug auf das Grundmolekül berechnet, dann ist

$$\mu_G = \sqrt{n} \cdot \mu_R , \qquad (1)$$

wobei μ_G das Moment in bezug auf das Grundmolekül bedeutet. Gleichung (1) bedeutet, daß μ_G mit der Zunahme des Polymerisationsgrades zunehmen soll.

Dies ist aber tatsächlich nicht der Fall. In der obigen Gleichung wurde nicht nur angenommen, daß hochpolymere Verbindungen in der Lösung starre, langgestreckte Moleküle darstellen, sondern auch, daß die großen Moleküle selbst im elektrischen Feld orientierbar sind. Diese Annahme ist natürlich sehr unwahrscheinlich. Wir nehmen nun an, daß die Gestalt der Moleküle nicht langgestreckt, sondern knäuelförmig ist, und daß das Molekül selbst im elektrischen Feld orientierbar ist. Dann kommt als Resultat der Vektoraddition nur der Abstand der beiden Molekülenden für die Größe des Moments in Frage. Drückt man den Abstand der Molekülenden des knäuelförmigen Moleküls durch r und die Länge des langgestreckt gedachten Moleküls durch $n \cdot l_G$ aus, so ergibt sich

$$r = \cos\alpha \cdot n \cdot l_G . \qquad (2)$$

Das Moment μ des knäuelförmigen Moleküls ist

$$\mu = \frac{r}{l_G} \cdot \mu_R = \cos\alpha \cdot n \cdot \mu_R , \qquad (3)$$

wobei $\cos\alpha$ eine Funktion des Polymerisationsgrades (vgl. Fig. 5) und l_G die Länge eines Grundmoleküls bedeutet.

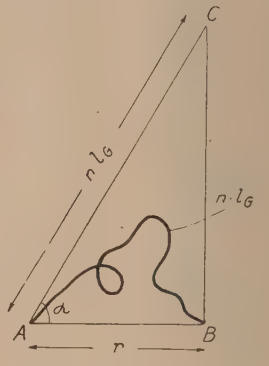


Fig. 5

Rechnet man hier wieder μ_G, d. h. das Moment in bezug auf das Grundmolekül aus, dann ergibt sich:

$$\mu_G = \sqrt{n} \cdot \cos\alpha \cdot \mu_R . \qquad (4)$$

Da nun durch die dielektrische Untersuchung der verschieden viskosen Triazetylzellulosen bekannt ist, daß μ_G vom Polymerisationsgrad unabhängig ist, so muß

$$\sqrt{n} \cdot \cos\alpha = A \text{ sein}, \qquad (5)$$

wobei A eine vom Polymerisationsgrade unab-

[6]) Vgl. Fußnote 1.
[7]) I. Sakurada und S. Lee, Kolloid-Z. **72**, 320 (1935).

hängige Konstante bedeutet. Durch Einsetzung von (5) in (2) ergibt sich

$$r = \sqrt{n} \cdot A \cdot l_G . \qquad (6)$$

Diese Gleichung bedeutet, daß der Abstand des Anfangspunktes vom Endpunkt eines n-gliedrigen Fadenmoleküls proportional der Quadratwurzel aus der Kettengliederzahl n ist. Obwohl diese Folgerung in vollkommener Übereinstimmung steht mit der statistischen Berechnung von W. Kuhn[8]) in bezug auf die wahrscheinlichste Gestalt fadenförmiger Moleküle und wir selber der Meinung sind, daß die Fadenmoleküle in der Lösung mehr oder weniger stark geknäuelt sind, möchten wir den Grund der Unabhängigkeit des μ_G-Wertes von dem Polymerisationsgrad nicht unmittelbar hierin suchen, weil es sehr unwahrscheinlich ist, daß ein knäuelförmiges Fadenmolekül selbst als ein Ganzes in dem elektrischen Feld sich orientiert.

Wir möchten vielmehr folgendes Modell für hochpolymere Verbindungen annehmen: Mehrere Dipolgruppen gehören zwar dem gleichen kinetischen Molekül an, jedoch ist das innere Feld des Moleküls auf jeden Dipol so klein, daß nur die beiden Nachbar-Dipolgruppen die in der Mitte liegende Dipolgruppe beeinflussen können. Irgendeine Gruppe einer sehr langen Kette wird sich so verhalten, als ob sie bindfadenähnlich weich mit dem Anfangspunkt des Moleküls verbunden wäre[9]). Die einzige Beschränkung ihrer Beweglichkeit ist dann die Bedingung, daß der Abstand zwischen der Gruppe und den Anfangspunkten des Moleküls niemals größer als die entsprechende Länge beim gerade gestreckten Molekül sein kann. Nimmt man an, daß das Grundmolekül einer n-gliedrigen hochpolymeren Verbindung die obengenannte Dipolgruppe darstellt und μ_R das Moment der Dipolgruppe, das von beiden Nachbargruppen beeinflußt worden ist, so verhält sich die Gesamtheit so, als ob n Momente μ_R voneinander praktisch unabhängig vorhanden wären. Es ergibt sich für diesen Fall:

$$n \cdot G \cdot P_0 = \frac{K}{T} \cdot n \cdot \mu_R^2 ,$$

$$K = \frac{4\pi}{3} N_L \cdot \frac{1}{3k} ,$$

d. h.

$$G \cdot P_0 = \frac{K}{T} \cdot \mu_R^2 , \qquad (7)$$

wobei G das Molekulargewicht des Grundmoleküls und P_0 die spezifische Orientierungspolarisation bedeuten.

[8]) W. Kuhn, Angew. Chem. **49**, 858 (1936).
[9]) Vgl. hierzu L. Ebert, Leipziger Vorträge (1929), 44.

Es folgt dann

$$\mu_G = \sqrt{G \cdot P_0 \cdot \frac{T}{K}} = \mu_R . \qquad (8)$$

Es geht hieraus hervor, daß das in bezug auf das Grundmolekül berechnete Moment nicht nur von dem Polymerisationsgrad unabhängig, sondern gleich dem Moment des Grundmoleküls ist. Die experimentelle Tatsache, daß die Dipolmomente von Glukosepentazetat und μ_G von Cellobioseoktazetat, Zellulosedextrin-Triazetat und Triazetylzellulose fast übereinstimmen, steht in guter Übereinstimmung mit der obigen modellmäßigen Berechnung. Triazetylzellulose stellt daher offenbar in der Lösung keine starren langgestreckten Moleküle dar, sondern jedes Grundmolekül eines Fadenmoleküls ist weitgehend freibeweglich.

Dann ist es natürlich nicht verwunderlich, daß Triazetylstärke und Triazetylzellulose denselben μ_G-Wert besitzen, da das Grundmolekül gleich ist und eine Beeinflussung der Nachbarmoleküle bei Äther (Glukosid)-Bindung nicht sehr groß ist.

4. Dipolmomente von Tribenzyl- und Tripalmitylzellulose. Die Dipolmomente μ_G von Tribenzyl- und Tripalmitylzellulose bei verschiedener Temperatur wurden berechnet:

Temperatur ° C	20	35	50
Tribenzylzellulose	3,08	3,14	3,29
Tripalmitylzellulose	1,91	2,01	2,36

Es geht hieraus hervor, daß die Dipolmomente in bezug auf das C_6-Grundmolekül größenordnungsmäßig dieselben sind wie die der niedermolekularen Substanzen. Das Moment der Tribenzylzellulose ist etwa 20 Proz. größer als das der früher untersuchten technischen Dibenzylzellulose. Das Moment von Tripalmitylzellulose stimmt ungefähr mit dem der Triazetylzellulose überein.

Zusammenfassung.

1. Es wurden D.K.-Messungen an Chloroformlösungen der Triazetylstärke und Benzollösungen der Tribenzyl- und Palmitylzellulose bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

2. Die Molekularpolarisation von Triazetylstärke in Chloroformlösung bzw. Palmitylzellulose in Benzollösung ist fast unabhängig von der Konzentration, während die der Tribenzylzellulose konzentrationsabhängig ist.

3. Rechnet man das Dipolmoment in bezug auf das C_6-Grundmolekül aus, dann besitzen alle drei Substanzen temperaturabhängige Momente. Die Momente sind größenordnungsmäßig dieselben wie bei niedermolekularen Substanzen.

4. Das Dipolmoment von Triazetylstärke ist nicht nur bei einer, sondern bei verschiedenen Temperaturen mit dem der Triazetylzellulose vollkommen identisch.

5. Das Dipolmoment einer hochpolymeren Verbindung wurde modellmäßig berechnet und gezeigt, daß man zu guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen gelangt, wenn man annimmt, daß jedes Glied der langen Fadenmoleküle sich so verhält, als ob es bindfadenähnlich weich mit dem Anfangspunkt des Moleküls verbunden wäre. Dann ist das in bezug auf das Grundmolekül berechnete Moment nicht nur von dem Polymerisationsgrad unabhängig, sondern gleich dem Moment des Grundmoleküls. Es ist dann nicht verwunderlich, daß die Triazetylstärke dasselbe Moment besitzt wie die Triazetylzellulose, weil das Grundmolekül hier gleich ist.

* * *

Herrn Prof. G. Kita möchten wir auch an dieser Stelle für das stete Interesse, das er dem Fortgang dieser Arbeit zuwandte, herzlich danken.

Über die Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments von Zellulose-, Zellobiose- bzw. Glukoseazetat.

Von S. Lee und I. Sakurada. (Eingegangen am 31. August 1937.)

(Aus dem Technisch-Chemischen Institut der Kaiserlichen Universität zu Kioto.)

In einer früheren Abhandlung[1]) über die dielektrischen Eigenschaften der Lösungen von Zellulosederivaten und verwandter Stoffe wurde gezeigt, daß das in bezug auf das C_6-Grundmolekül berechnete Moment der Äthyl- bzw. Benzylzellulose temperaturabhängig ist. In der vorliegenden Abhandlung möchten wir experimentell feststellen, ob eine solche Temperaturabhängigkeit nur für Zelluloseäther und nicht für Zelluloseester charakteristisch ist, oder nicht nur bei hochpolymeren Zelluloseestern oder -äthern, sondern auch bei chemisch ähnlichen niedermolekularen Substanzen nachweisbar ist. Hierzu haben wir Benzollösungen von β-Glukosepentazetat und Chloroformlösungen von β-Glukosepentazetat, α-Cellobioseoktazetat bzw. Triazetylzellulose untersucht. Es wurde gefunden, daß alle diese drei Substanzen tatsächlich temperaturabhängige Momente besitzen.

Experimenteller Teil.

β-Glukosepentazetat und α-Cellobioseoktazetat wurden nach der gewöhnlichen Vorschrift aus Glukose und Baumwollzellulose hergestellt

Tabelle I. D.K. und Dichte der Benzollösungen des β-Glukosepentazetates und spezifische Polarisation und Molekularpolarisation des β-Glukosepentazetates in Benzollösungen.

Temp. °C \ Konz. des β-Glukosepentazetates in Gew. Proz.	0,0000	2,0741	3,8263	6,4180	7,3269	9,5641
			D.K. ε			
20	2,283	2,3172	2,349	2,3943	2,4145	2,4571
35	2,253	2,2876	2,3194	2,3619	2,3792	2,4192
50	2,223	2,2559	2,289	2,3284	2,3449	2,3842
			Dichte d			
20	0,87948	0,88480	0,88937	0,89626	0,89875	0,90466
35	0,86350	0,86903	0,87373	0,88048	0,88316	0,8878
50	0,84746	0,85289	0,85759	0,86440	0,86702	0,87276
			Spezifische Polarisation			
20	—	0,54407	0,55413	0,54971	0,55775	0,55767
35	—	0,55237	0,56125	0,55013	0,55165	0,55187
50	—	0,54665	0,56964	0,54913	0,55015	0,55106
			Molekularpolarisation P_M			
20	215,62	212,29	216,21	214,48	217,62	217,59
35	215,94	215,52	218,98	214,65	215,24	215,33
50	214,30	213,29	222,25 (?)	214,26	214,66	215,00

[1]) I. Sakurada und S. Lee, Kolloid-Z. **72**, 320 (1935).

und gereinigt. Die Triazetylzellulose entspricht ungefähr dem sogenannten Zellulosedextrinazetat von K. Hess und Friese[2]). Da wir früher festgestellt haben, daß verschieden viskose Triazetylzellulosen in Chloroformlösung eine fast übereinstimmende spezifische Polarisation besitzen[3]), wurde in der vorliegenden Untersuchung nur eine niederviskose Triazetylzellulose angewendet.

Zur Messung der D.K. diente dieselbe Meßapparatur wie früher. Die Wellenlänge betrug 300 m. Die Messung wurde bei 20, 35 und 50° C durchgeführt.

Die Messung der Dichte wurde pyknometrisch ausgeführt.

Die optische Polarisation P_E wurde für die Na_D-Linie bestimmt.

	P_E
β-Glukosepentazetat . .	93,19
α-Cellobioseoktazetat . .	148,04
Triazetylzellulose . . .	65,5

Die Ergebnisse sind in den Tabellen I, II, III und IV zusammengestellt.

Die Konzentration der Chloroformlösungen wurde nicht stark variiert, weil wir früher festgestellt haben, daß die Molekularpolarisation der hier untersuchten drei Substanzen fast unabhängig von der Konzentration ist und in der vorliegenden Abhandlung nur die Temperaturabhängigkeit untersucht werden sollte.

Um die Frage der Assoziation des Glukoseazetats in der Benzollösung näher zu untersuchen, wurden kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen an der Benzollösung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle V wiedergegeben.

Tabelle II. D.K. und Dichte der Chloroformlösungen des β-Glukosepentazetates und spezifische Polarisation und Molekularpolarisation des β-Glukosepentazetates in Chloroformlösungen.

Temp. °C \ Konz. des β-Glukosepentazetates in Gew.-Proz.	0,000	7,7837	9,423
	D.K. ε		
20	4,819	4,950	4,976
35	4,569	4,697	4,722
50	4,331	4,479	4,506
	Dichte d		
20	1,4887	1,4687	1,4639
35	1,4602	1,4417	1,4374
50	1,4316	1,4142	1,4108
	Spezifische Polarisation P		
20	0,51495	0,51445	0,51544
35	0,51132	0,51127	0,51136
50	0,52230	0,52383	0,52076
	Molekularpolarisation P_M		
20	200,92	200,73	201,11
35	199,5	199,49	199,52
50	203,79	204,38	203,2

[2]) K. Hess und Friese, Liebigs Ann. Chem. **450**, 40 (1926).

[3]) I. Sakurada und S. Lee, Kolloid-Z. **71**, 94 (1935).

Tabelle III. D.K. und Dichte der Chloroformlösungen des α-Cellobioseoktazetates und spezifische Polarisation und Molekularpolarisation des α-Cellobioseoktazetates in Chloroformlösungen.

Temp. °C \ Konz. des α-Zellobioseoktazetates in Gew.-Proz.	0,0000	3,714	3,9693
	D.K. ε		
20	4,819	4,846	4,847
35	4,569	4,601	4,601
50	4,331	4,383	4,391
	Dichte d		
20	1,4887	1,4813	1,4806
35	1,4602	1,4533	1,4530
50	1,4316	1,4252	1 4249
	Spezifische Polarisation P		
20	0,45713	0,45591	0,45834
35	0,45875	0,46039	0,45710
50	0,48853	0,48725	0,48971
	Molekularpolarisation P_M		
20	310,07	309,24	310,9
35	311,17	312,28	310,05
50	330,51	328,82	332,17

Tabelle IV. D.K. und Dichte der Chloroformlösungen der Triazetylzellulose und spezifische Polarisation und Molekularpolarisation der Triazetylzellulose in Chloroformlösungen.

Temp. °C \ Konz. des Zellulosedextrinazetates in Gew.-Proz.	0,000	3,973	6,185
	D.K. ε		
20	4,819	4,860	4,872
35	4,569	4,613	4,628
50	4,331	4,396	4,422
	Dichte d		
20	1,4887	1,4826	1,4797
35	1,4602	1,4548	1,4523
50	1,4316	1,4268	1,4248
	Spezifische Polarisation P		
20		0,45964	0,45042
35		0,45979	0,44992
50		0,48380	0,47196
	Molekularpolarisation in bezug auf das C_6-Grundmolekül P_G		
20	131,05	132,38	129,72
35	131,0	132,42	129,6
50	137,63	139,33	135,92

Tabelle V. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung von Glukosepentazetat in Benzol.

Konz. in Gew.-Proz.	ΔT	M	Assoziationsgrad α
0	0	390,2*)	—
1,97	0,253	407,7	0,0450
3,76	0,476	420,1	0,0765
5,53	0,705	425,4	0,0901
7,16	0,919	429,1	0,0996
8,70	1,121	435,4	0,1158

*) Das theoretische Mol-Gew. beträgt 390,18.

Diskussion der Ergebnisse.

Die Dipolmomente der hier untersuchten drei Substanzen wurden aus den Daten der Tabellen I—IV berechnet, und sind in Tabelle VI und Fig. 1 wiedergegeben.

In allen Fällen nimmt das Dipolmoment mit steigender Temperatur zu. Es ist ferner sehr wichtig, daß die Zunahme des Dipolmoments von Glukose-, Cellobiose- und Zelluloseazetat in Chloroformlösung fast dieselbe ist; zwischen 20° und 50° C nimmt es um etwa 10 Proz. zu. Diese Tatsache spricht deutlich dafür, daß die beobachtete Temperaturabhängigkeit mit dem hochmolekularen Bau der Substanz direkt nichts zu tun hat. Es ist daher nur noch nötig, daß man die Temperaturabhängigkeit des Moments von niedermolekularem Glukosepentazetat versteht.

Tabelle VI. Temperaturabhängigkeit der Dipolmomente des Glukose-, Zellobiose- und Zelluloseazetates im Vergleich zu Äthyl- und Benzylzellulose.

Substanz	Lösungsmittel	Dipolmoment μ bzw. μ_G 20° C	35° C	50° C
β-Glukosepentazetat	Benzol	2,405	2,469	2,518
β-Glukosepentazetat	Chloroform	2,256	2,294	2,400
α-Cellobioseoktazetat	Chloroform	2,767	2,846	3,083
α-Cellobioseoktazetat *)	Chloroform	1,957	2,013	2,18
Triazetylzellulose *)	Chloroform	1,761	1,804	1,93
Äthylzellulose *)	Benzol	3,26	3,69	3,92
Benzylzellulose *)	Benzol	2,56	2,64	2,69

*) Das Dipolmoment bedeutet μ_G, d. h. es bezieht sich auf das C_6-Grundmolekül.

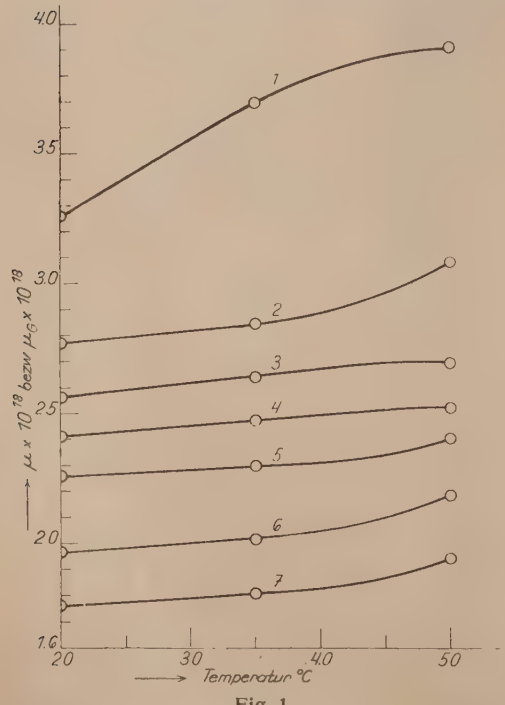


Fig. 1

Es ist bekannt, daß das Moment eines Moleküls immer dann von der jeweiligen Meßtemperatur abhängig ist, wenn die mittlere kinetische Energie kT nicht ausreicht, um für alle Moleküle die inneren Rotationsfreiheitsgrade voll anzuregen. Wolf[4]) hat bei den Fettsäuren sowie bei einigen Fettsäureestern keine Temperaturabhängigkeit des Moments finden können, weil das innermolekulare Potential der —COOR-Gruppe so groß ist, daß die freie Drehbarkeit um die C—O-Bindung völlig aufgehoben wird; die R-Gruppe führt nur noch kleine Drehschwingungen um die Gleichgewichtslage aus (vgl. Fig. 2). Bei Glukoseazetat liegt kein Grund vor, hier etwas

Fig. 1. Temperatur-Abhängigkeit des Dipolmoments verschiedener Zellulosederivate.
1. Äthylzellulose in Benzol
2. α-Cellobioseoktazetat in Chloroform
3. Tribenzylzellulose in Benzol
4. β-Glukosepentazetat in Benzol
5. β-Glukosepentazetat in Chloroform
6. α-Cellobioseoktazetat in Chloroform (μ_G)
7. Triazetylzellulose in Chloroform

[4]) K. L. Wolf, Z. physik. Chem. Abt. B 3, 128 (1929); vgl. ferner L. Meyer, Z. physik. Chem. Abt. B 8, 27 (1930); C. T. Zahn, Physic. Rev. 37, 1516 (1930).

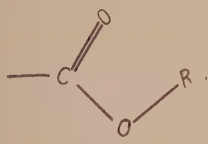


Fig. 2

anderes anzunehmen. Daher ist wahrscheinlich die behinderte freie Drehbarkeit um die C—O-Bindung für die gefundene Temperaturabhängigkeit nicht verantwortlich. Nun kommt noch die Drehbarkeit um die C_{Kern}—O-Bindungen in Frage. Bei einfachen Monoestern ist wahrscheinlich vollkommene freie Drehbarkeit um diese Achse vorhanden, so daß keine Temperaturabhängigkeit zu finden ist. Dagegen ist bei perazetylierter Glukose zu erwarten, daß die Drehbarkeit $C_{Kern\,1}$—O und $C_{Kern\,3}$—O, $C_{Kern\,2}$—O und $C_{Kern\,4}$—O bzw. $C_{Kern\,4}$—O und $C_{Kern\,6}$—O sicher gegenseitig behindert wird (vgl. Fig. 3). Der Abstand zweier

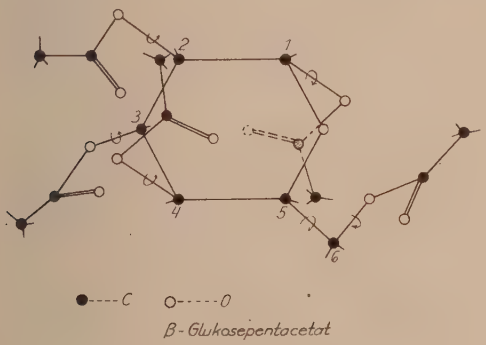


Fig. 3

Azetylgruppen beträgt etwa 3 Å. Daher ist die potentielle Energie zwischen zwei Azetylgruppen ungefähr von der Größenordnung von kT[5]). Es geht hieraus hervor, daß die Zunahme des Moments von Glukose-, Cellobiose- bzw. Zelluloseazetat durch Anwachsen der Drehbarkeit der Azetylgruppen mit steigender Temperatur bedingt ist.

[5]) Vgl. hierzu O. Fuchs und K. L. Wolf, Dielektrische Polarisation (Leipzig 1935), 1405.

Die Tatsache, daß Glukoseazetat in Chloroformlösung ein kleineres Dipolmoment besitzt und eine größere Temperaturabhängigkeit zeigt als in Benzollösung, erklärt sich dadurch, daß das Potential der drehbaren Gruppen durch die Lösungsmittelmoleküle beeinflußt, und zwar verkleinert wird; diese Beeinflussung nimmt auch mit steigender Temperatur ab.

Auf analoge Weise möchten wir die Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments der Äthyl- bzw. Benzylzellulose auf die behinderte freie Drehbarkeit der Äthyl- bzw. Benzylgruppen zurückführen.

Zum Schluß sei kurz auf die Frage der Assoziation des Glukoseazetates eingegangen. Es ist auffallend, daß dielektrisch keine, aber kryoskopisch eine deutliche Assoziation nachweisbar ist. Obwohl die Meßtemperatur etwas verschieden war und es daher nicht ausgeschlossen ist, daß eine beim Gefrierpunkt feststellbare Assoziation schon bei 20° C nicht mehr außerhalb der Fehlergrenze liegt, ist es naheliegend anzunehmen, daß hier keine polare Gruppen sättigende Assoziation, sondern eine solche durch Dispersionskräfte oder Dipolinduktionswirkung stattfindet.

Zusammenfassung

Es wurden D.K.-Messungen an Benzollösungen des Glukoseazetates und Chloroformlösungen des Glukose-, Cellobiose- bzw. Zelluloseazetates bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Größe des Dipolmoments in bezug auf das C_6-Grundmolekül ist bei allen drei Substanzen deutlich temperaturabhängig. Sie nimmt mit steigender Temperatur zu. Die gefundene Temperaturabhängigkeit wurde auf die behinderte freie Drehbarkeit der Azetylgruppen zurückgeführt.

* * *

Herrn Prof. Dr. G. Kita danken wir vielmals für sein liebenswürdiges Interesse an dieser Arbeit.

Liesegang'sche Ringe aus Harnsäure.

Von H. Knöll. (Eingegangen am 12. Oktober 1937.)

(Aus dem Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. M. Dr. Dr. Raph. Ed. Liesegang.)

Seit langem sind die Löslichkeitsverhältnisse der Harnsäure und ihrer Salze Gegenstand eingehender Untersuchungen. His und Paul[1]) und weiter Gudzent[2]) war es gelungen, zufriedenstellende Werte für verdünnte wässerige Lösungen zu erhalten; es zeigte sich aber, daß bei Nichteinhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen nur zu leicht übersättigte Lösungen erhalten wurden, die große Stabilität besaßen. Schade und Boden haben als erste in ihrer Arbeit: „Über die Anomalie der Harnsäurelöslichkeit [kolloide Harnsäure[3])]" diese Verhältnisse näher untersucht.

Zur Herstellung übersättigter Lösungen gingen sie zumeist so vor, daß sie eine bestimmte Menge Harnsäure als Bodenkörper in siedendes Wasser nahmen und nach Indikatorzusatz langsam n/10 Natronlauge zugaben, so daß die sich lösende Harnsäure sofort neutralisiert wurde. Auf diese Weise gelingt es, Lösungen von 1 Proz. Harnsäuregehalt und mehr zu erzielen, also stark übersättigte Lösungen. Durch Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung zu gleichen Teilen oder durch absoluten Alkohol, sowie allein durch beschleunigtes Abkühlen, lassen sich aus diesen „Harnsäurelösungen" Gallerten herstellen. Diese Gallertbildung tritt auch dann ein, wenn man als Ausgangsmaterial eine „Harnsäurelösung" nimmt, bei der nach Auflösung der Harnsäure in Lauge zu der kochenden Flüssigkeit langsam ein der Laugenmenge äquivalente Säuremenge zugesetzt wurde. Diese Gallerten wurden von Schade und Boden, neuerdings unter anderen von E. Gordon Young, F. F. Musgrave und H. C. Graham[4]) (dort auch weitere Literatur) untersucht. Bringt man eine solche Harnsäuregallerte in n/10 Säure, so tritt eine Kristallisation der Harnsäure ein, in n/10 Lauge Quellung und Inlösunggehen. Schilling[5]) hatte schon festgestellt, daß eine Lithium-Harnsäuregallerte von fester Konsistenz, die monatelang in ihrer kolloiden Form bleibt, gegen fließendes Wasser dialysiert rasch völlig verschwindet. Aus diesen Tatsachen schließen Schade und Boden auf einen besonders empfindlichen Gleichgewichtszustand zwischen dem kolloiden und molekular- bzw. ionendispersen Zustand, „die kolloide Masse gibt gewissermaßen das Reservoir, aus dem sich die Lösung bei Fortnahme der molekular- und ionendispersen Anteile stets wieder bis zum Grenzpunkt der wahren Löslichkeit anfüllen kann".

Beim Studium des Verhaltens der Harnsäure bzw. ihrer Salze in kolloiden Medien zeigte es sich überraschend, daß es möglich ist, unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen in Gelatine nur mikroskopisch gut sichtbare Liesegang'sche Ringe aus Harnsäure entstehen zu lassen. Diese Ringe, die sehr klar und scharf sind, bestehen allerdings nur kurze Zeit, sie werden von den sich bald bildenden Harnsäurekristallen aufgezehrt.

Im folgenden sollen nun diese Bedingungen und einige Beobachtungen beim Entstehen und Vergehen der Liesegang'schen Ringe geschildert werden.

Zur Herstellung der „Harnsäurelösung" wurde das Merck'sche Harnsäurepräparat verwandt. 0,2 g Harnsäure werden im Reagensglas mit 10 ccm destilliertem Wasser geschüttelt, so daß eine milchigtrübe Harnsäuresuspension entsteht. Diese wird in ein 50 ccm Erlenmeyerkölbchen gegeben. Der im Reagensglas verbliebene Harnsäurebodensatz wird mit einem Glasstab mit destilliertem Wasser zerrieben und mit soviel Wasser in das Erlenmeyerkölbchen gespült, daß die 0,2 g Harnsäure in 18 ccm Wasser suspendiert sind. Zu dieser Suspension werden unter gründlichem Schütteln 2 ccm 2 n Natronlauge gegeben, worauf eine klare Lösung entsteht, die 1 Proz. Harnsäure enthält.

Es wurden auch Versuche mit Harnsäurelösungen gemacht, die nach dem Vorgehen von Schade und Boden hergestellt worden waren, auch hier trat Ringbildung ein. Es ist aber bequemer, die Ausgangslösung nach dem oben geschilderten Verfahren herzustellen, wobei noch zu bemerken ist, daß diese Lösungen haltbarer sind.

Als Gelatine wurde in der Hauptsache Schweinfurter Blattgelatine für bakteriologische Zwecke und eine Pulvergelatine von Ewald für photographische Zwecke verwandt.

Zu 2 ccm einer 20proz. Gelatinelösung werden im Reagensglas 1 ccm destilliertes Wasser und

[1]) His und Paul, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **31**, 1 (1900).

[2]) Gudzent, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **56**, 150; **60**, 25, 38; **63**, 455.

[3]) Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **83**, 347.

[4]) E. Gordon Young, F. F. Musgrave und H. C. Graham, Canad. J. Res. **9**, 373 (1933).

[5]) Schilling, Liebigs Ann. Chem. **122**, 241.

1 ccm der 1proz. „Harnsäurestammlösung" gegeben und gut vermischt. Mit der Pipette werden je 0,5 ccm dieser Harnsäuregelatine auf Objektträger vom Format 26×76 mm aufgebracht und gleichmäßig verteilt. Präparate, die nicht gleich gebraucht werden, kommen in eine feuchte Kammer.

Nach dem Erstarren wird ein Säuretropfen auf die Gelatine aufgesetzt. Als Säure wurde in der Hauptsache 10 Proz. Salzsäure verwandt. Daneben wurden Versuche mit Salzsäure anderer Konzentration, sowie mit verschiedenen Konzentrationen von Salpetersäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Milchsäure vorgenommen.

Nach dem Aufbringen des Säuretropfens auf die Gelatine entsteht in ihr eine milchige Trübung, die unter dem Mikroskop bei schwacher Vergrößerung bei durchfallendem Licht eine hell bis dunkelbraune Farbe hat. Der Säuretropfen breitet sich etwas auf der Gelatine aus, während die Säure im Inneren der Gelatine vorzudiffundieren beginnt. Es entsteht um den Tropfen herum in der Gelatine ein hellweißer Ring, der bei mikroskopischer Betrachtung dunkler braun als unter dem Tropfen gefärbt ist.

Etwa 1—2 Minuten nach Aufsetzen des Tropfens entstehen in dieser dunkleren Randzone tieferbraune Streifen parallel dem Rand des braunen Bandes, das nach der unveränderten Gelatine zu durch die scharfe Säurediffusionslinie abgegrenzt ist. Die Streifen, die in der braunen Zone zu gleicher Zeit sichtbar geworden waren, nach außen zu deutlicher als nach innen, treten mehr aus dem helleren Untergrund hervor; Fig. 1 zeigt dies. An diese Zone, in der die Ringe dunkelbraun in einem hellerbraunen Grund zu sehen sind, schließen sich nach außen die regelmäßig nacheinander dunkel auf hellem Grund entstehenden Ringe an. Sie scheinen unter verschiedenen Bedingungen entweder homogen zu sein oder bestehen aus größeren oder kleineren hell- bis schwarzbraunen Körnchen. Unter sonst gleichen Bedingungen sind zum Beispiel die durch 10 Proz. Salzsäure ausgelösten Ringe zahlreicher, heller und feiner in der Struktur als die durch 10 Proz. Salpetersäure hervorgerufenen.

Neben Präparaten, in denen die Ringe vollkommen regelmäßig sind und parallel voneinander verlaufen, gibt es andere (Fig. 3), bei denen spitzwinklige Zickzacklinien und Anastomosen unter den Ringen auftreten, solche, bei denen Lücken in den Ringen auftreten, kurz es zeigen sich all die Bilder, wie sie von den am besten studierten Liesegang'schen Silberchromatringen her bekannt sind. Auch verwickeltere Bilder, wie sie beim Zusammentreffen der von zwei Tropfen ausgehenden Ringsystemen auftreten, lassen sich mit Harnsäureringen darstellen.

Während nach außen sich Ring auf Ring bildet, hat unter dem Tropfen in der Gelatine die Kristallisation der Harnsäure angefangen und schreitet nach außen zu weiter. Um die Harnsäurekristalle herum bilden sich in dem braunen Untergrund helle Höfe, die Kristalle wachsen auf Kosten der intermediär gelösten Harnsäure. Bei weiterem Fortschreiten der Kristallisation werden nach und nach auch die Ringe angegriffen und zum Schluß völlig zerstört. Fig. 1 und 2, die in einem Abstand von nur 4 Minuten aufgenommen wurden, zeigen, wie rasch und vollständig diese Zerstörung erfolgt. Der dunkle, von zahlreichen Höfen durchsetzte Streifen in Fig. 1 ist der Rest

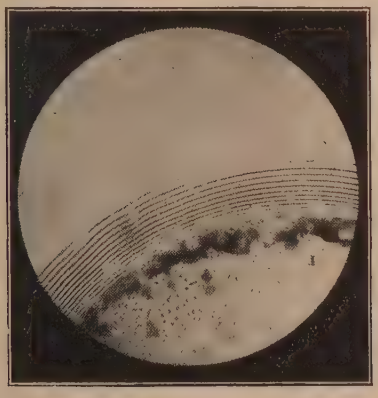


Fig. 1. Liesegang'sche Ringe aus Harnsäure. Vergr. 7 ×

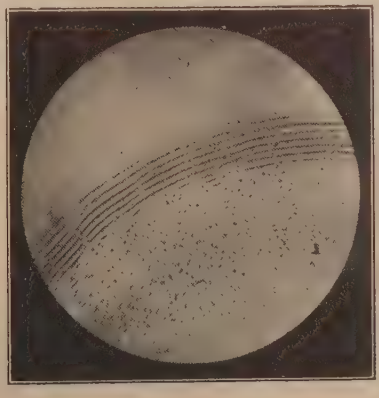


Fig. 2. Liesegang'sche Ringe aus Harnsäure, gleiches Präparat wie Fig. 1, 4 Minuten später aufgenommen. Vergr. 7 ×

der zuerst gebildeten dunkelbraunen Randzone; an manchen Stellen sind noch Ringe darin zu sehen. Nach außen schließen sich dann die jetzt zum Teil auch schon angegriffenen Ringe auf hellem Grund an.

Fig. 3 zeigt einen Ausschnitt aus einem anderen Ringpräparat in stärkerer Vergrößerung. Neben Stellen (rechts unten), wo zunächst nur die noch zwischen den Ringen gelagerte Harnsäure gelöst und auf den Kristallen aufgelagert wird, wobei die Ringe schon verschmälert sind, finden sich Stellen, in denen die Ringe angespitzt nur noch ein Stück in den hellen Hof um die Kristalle hineinragen. Während sich so nach außen immer neue Ringe bilden, werden sie im Inneren aufgezehrt. Fig. 4 zeigt den zeitlichen Verlauf der Ringbildung und Zerstörung. Kurve 1 gibt an, wieviel Ringe in einer bestimmten Zeit gebildet wurden, Kurve 2, wieviel Ringe tatsächlich noch vorhanden sind. Die Bestimmung der zweiten Kurve ist schwieriger und gibt nur dann brauchbare Werte, wenn viele kleine Kristalle und damit kleine Höfe entstehen und somit die Zerstörung der Ringe relativ gleichmäßig erfolgt.

Um festzustellen, bei welcher Harnsäurekonzentration eine Ringbildung auftritt, wurde eine Reihe von Versuchen vorgenommen. Es zeigte sich dabei in allen Versuchen, daß die Harnsäurekonzentration bezogen auf den Harnsäuregehalt der Gelatine größer als 0,15 Proz. und kleiner als 0,5 Proz. sein muß bei Verwendung von Harnsäurelösung, die am selben Tag hergestellt wurde. Die Gesamtzahl der Ringe, die bei den einzelnen Harnsäurekonzentrationen entstehen, ist dabei, wie Fig. 5 zeigt, von dieser

Fig. 3. Liesegang'sche Ringe aus Harnsäure, Zerstörung der Ringe durch Harnsäurekristalle. Vergr. 21 ×

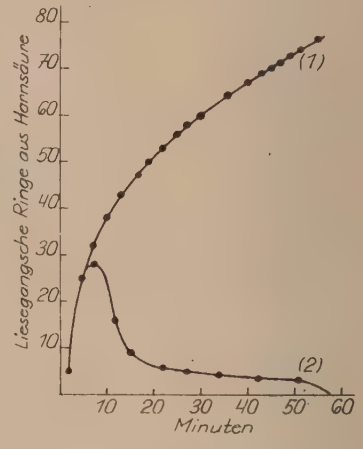


Fig. 4. Gesamtzahl der gebildeten (1) und tatsächlich vorhandenen Harnsäureringe (2).

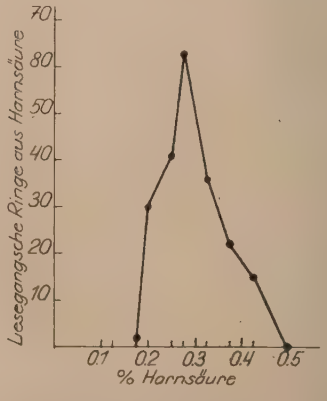


Fig. 5. Gesamtzahl der gebildeten Harnsäureringe bei verschiedener Harnsäurekonzentration.

Konzentration abhängig. Was die technische Durchführung der Versuche betrifft, so wurde dabei so vorgegangen, daß zu 2,0 ccm 20proz. Gelatinelösung die 1proz. Harnsäurestammlösung zugesetzt und mit Wasser auf ein Volumen von 4 ccm aufgefüllt wurde. Die Zählung der Ringe ist deshalb schwierig, weil 10 und mehr Präparate mehrmals nacheinander angesehen und die Ringe gezählt werden müssen, während ständig alte Ringe zerstört und neue gebildet werden. Es sei folgendes Vorgehen empfohlen. Auf die Unterseite von Objektträgern werden 3 mm breite Millimeterpapierstreifen geklebt, und zwar Druckseite nach oben, auf denen die Millimeterstriche von 2 zu 2 mm fortlaufend beziffert sind. Der Säuretropfen wird dann so aufgesetzt, daß er von dem beschriebenen Rand des Millimeterpapiers halbiert wird. Man notiert dann jeweils die Zahl der gebildeten Ringe und den Teilstrich, den der neueste Ring erreicht hat; ein Okularmikrometer erhöht die Genauigkeit der Ablesung und Wiedereinstellung.

Die Fixation der Ringe wurde versucht, um Dauerpräparate dieser kurzlebigen Gebilde herstellen zu können. Bei Präparaten, die schon beim Aufbringen des Säuretropfens relativ stark ausgetrocknet waren, erhielt sich manchmal am Rand ein Teil eines oder zweier Ringe; denn trocknet die Gelatine aus, so kann die Ringharnsäure nicht in Lösung gehen. Zunächst wurde versucht, Präparate im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure zu trocknen, aber auch dies geht nicht schnell genug, um die Ringzerstörung zu verhindern. Dann wurde versucht, die Präparate ähnlich wie photographische Platten zu behandeln, die man rasch entwässern will.

Die Behandlung der Präparate mit Methylalkohol und anschließendes Trocknen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure führte zu ziemlich befriedigenden Ergebnissen, wenn auch die Klarheit eines frischen Präparates nicht erhalten werden kann.

Ein Präparat wird zur Fixation zunächst mit Wasser abgespült und das Wasser kurz abgeschleudert. Dann kommt es in eine Schale mit Methylalkohol, in der es 3 Minuten bleibt. Der Methylalkohol wird abtropfen lassen und das Präparat im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Nach dem Trocknen erhält es noch einen Schutzüberzug aus Chlorkautschuk.

Zusammenfassung.

Verfahren zur Herstellung Liesegang'scher Ringe aus Harnsäure in Gelatinegallerte.

Untersuchung über Bedingungen zur Ringbildung und zeitliches Verfolgen des Entstehens und des durch Bildung größerer Harnsäurekristalle bedingten Vergehens der Ringe.

Liesegang'sche Ringe in nicht gelartigen Medien. III.

Von V. Gore (Nagpur, Indien).[1]) (Eingegangen am 25. September 1937.)

(Aus dem Chemical Laboratory, College of Science, Nagpur, Indien.)

Wie verschiedene Forscher gefunden haben, besitzen die Gele bei dem Liesegang'schen Phänomen eine bedeutende und vielseitige Funktion. Chatterji und Dhar[2]) weisen auf die Schutzwirkung des Gels hin. Nach der Theorie von Wi. Ostwald[3]) verhält sich das Gel wie ein indifferentes Medium, welches bis zu einem gewissen Grade die Abgrenzung der Übersättigung beeinflußt. Bradford[4]) nimmt dagegen an, daß das Gel den Dispersionsgrad des Niederschlages und weiterhin seine adsorbierende Kraft durch Änderung der spezifischen Oberfläche beeinflußt.

Bechhold[5]) weist darauf hin, daß die Löslichkeit des Niederschlages im Reaktionsgebiet und die löslichen Produkte von großer Bedeutung für die Erscheinung sein können. Sir J. J. Thomson zeigte im Jahre 1912, daß die bei der Reaktion gebildeten löslichen Stoffe als Stabilisatoren wirken und in ihrer Nachbarschaft die Ausfällung verhindern. Eine vollständige Theorie des Phänomens schuf Wo. Ostwald[6]), in der das Löslichkeitsprodukt der Reaktionsteilnehmer die Hauptrolle spielt.

Um das Problem von allen Gesichtspunkten studieren zu können, hielt es der Verfasser für zweckmäßig, die Erscheinung in Gegenwart von nicht gelartigen Medien zu untersuchen, unter Berücksichtigung folgender Eigenschaften:

[1]) Übersetzt von H. A. Wannow (Leipzig).

[2]) Chatterji und Dhar, Kolloid-Z. **40**, 97 (1926).

[3]) Wi. Ostwald, Z. physik. Chem. **27**, 265 (1897).

[4]) Bradford, Biochem. J. **10**, 169 (1916); **11**, 14, 157 (1917).

[5]) Bechold, Z. physik. Chem. **52**, 185 (1905).

[6]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **40**, 144 (1926).

a) Viskosität; b) Hydratation; c) elektrische Ladung; d) Schutzwirkung; e) Netzstruktur; f) koagulierende Wirkung und Beobachtung der Diffusion der beiden reagierenden Elektrolyten in den Gelen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den Versuchen, die nach dem obengenannten Leitfaden ausgeführt sind und bringt auch eine Theorie, um die Ergebnisse zu erklären.

Experimenteller Teil.

Versuchsreihe 1.

Die Versuche wurden mit Glyzerin und gesättigten Lösungen von $ZnCl_2$, $Zn(NO_3)_2$, Na_2S, $Fe(NO_3)_3$ ausgeführt. 9 ccm von jeder der genannten viskosen Flüssigkeiten wurden mit 1 ccm KBr und KJ-Lösung verschiedener Konzentration geschüttelt. Jedes der so erhaltenen Gemische wurde nun mit 5 ccm einer $AgNO_3$-, $HgCl_2$- und $Pb(NO_3)_2$-Lösung wechselnder Konzentration überschichtet. In keinem Fall wurde eine Ring- oder periodische Niederschlagsbildung beobachtet. Es entsteht ein gleichmäßig verteilter Niederschlag, der sich nach einigen Tagen absetzt.

Versuchsreihe 2a.

Um den Einfluß der Hydratation der Partikeln des Mediums auf die Ringbildung zu untersuchen, wurden 50 g Anthrazen, Naphthalin, Naphthol, Benzidin und Schwefel in Bechergläsern einige Tage in Leitfähigkeitswasser aufbewahrt. Das überstehende Wasser wurde abgegossen, und der Inhalt gut durchgemischt. Je 9 ccm der so erhaltenen Gemische wurden mit je 1 ccm Elektrolytlösungen verschiedener Konzentration geschüttelt und mit 5 ccm der reagierenden Elektrolytlösungen überschichtet. Es wurde keine Ringbildung beobachtet.

Versuchsreihe 2b.

Diese Versuchsreihe wurde mit einer wasserbenetzenden Substanz, der Stärke, ausgeführt, ohne jedoch die kolloide Lösung nach der üblichen Methode herzustellen. 50, 7,5, 5 und 2,5 g Stärke wurde in Bechergläsern mit einer genügenden Menge kaltem Wasser gequollen. Nachdem die Stärke sich abgesetzt hatte, wurde das überstehende Wasser abpipettiert und der Inhalt gut gemischt. Je 9 ccm wurden in Reagensgläsern mit 1 ccm der verschieden konzentrierten KBr-, KJ- und $K_2Cr_2O_7$-Lösungen geschüttelt. Die Mischungen wurden über Nacht stehen gelassen und die überstehende Flüssigkeit abpipettiert. Die so erhaltenen Medien wurden mit 5 ccm der $HgCl_2$—$AgNO_3$-Lösungen variierender Konzentration überschichtet. Die Ergebnisse der Versuche, die Ringbildung ergaben, sind in der Tabelle I eingetragen.

Tabelle I.

Nr.	Peptisierender Elektrolyt	Medium	Außenelektrolyt	Ergebnisse
1	m/40 KJ	Stärke	m/20 $HgCl_2$	Zahlreiche gelbe Ringe
2	m/20 KJ	,,	,,	Zahlreiche gelbe Ringe
3	m/10 KJ	,,	,,	Zahlreiche gelbe Ringe
4	m/40 KJ	,,	m/40 $HgCl_2$	Fünf scharlachrote Ringe
5	m/20 KJ	,,	,,	Sechs scharlachrote Ringe
6	m/10 KJ	,,	,,	Fünf scharlachrote Ringe
7	m/1000 $K_2Cr_2O_7$	,,	m/20 $AgNO_3$	Zwei bläuliche Bänder
8	m/40 $K_2Cr_2O_7$	,,	,,	Vier graue Ringe und zwei bläul. Bänder
9	m/40 KBr	,,	,,	Zahlreiche bläulich gefärbte Ringe
10	m/20 KBr	,,	,,	Sieben graue Ringe
11	m/10 KBr	,,	,,	Elf graublaue Ringe
12	m/40 KJ	,,	,,	Zahlreiche graue, blaue und violette Ringe
13	m/20 KJ	2,5 g Stärke	m/20 $HgCl_2$	Fünf scharlachrote Ringe
14	m/20 KJ	5,0 g Stärke	,,	Fünf scharlachrote Ringe
15	m/20 KJ	7,5 g Stärke	,,	Drei scharlachrote Ringe

Versuchsreihe 3.

50 g folgender anorganischer Salze wurden einige Tage durch Dekantieren mit kaltem destilliertem Wasser in Bechergläsern gereinigt: Cu-, Fe-, Al-, Cr-, Ni-, Co-, Ca-, Ba- und Mg-Phosphat; Pb- und Ba-Chromat; Al-, Ca- und Mg-Silikat; Ca- und Ba-Borat; Al- und Cr-Hydroxyd; Cu- und Fe-Azetat; Mg-Karbonat; Ca-Oxalat und Fe-Zitrat. Nachdem sich die Salze abgesetzt hatten, wurde das überstehende Wasser fortgegossen und der Satz gut durchgemischt. 9 ccm dieser Gemische wurden in Reagensgläsern mit je 1 ccm der KJ-, KBr-, $K_2Cr_2O_7$- und $BaCl_2$-Lösung verschiedener Mo-

larität geschüttelt. Die Gemische wurden sodann über Nacht stehen gelassen, und, nachdem die überstehende Flüssigkeit durch Abpipettieren entfernt worden war, mit je 5 ccm $AgNO_3$-, $HgCl_2$-, $CuSO_4$- und $K_2Cr_2O_7$-Lösung überschichtet. Die Versuche ergaben Ringbildung. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II zu sehen.

Versuchsreihe 3 (Fortsetzung).

9 ccm der Ba- und Ca-Borat-, Al-Silikat- und Cr-Hydroxyd-Niederschläge, deren Herstellung im vorhergehenden Abschnitt beschrieben wurde, wurden mit je 10 ccm $Fe(OH)_3$-Sol und mit 1 ccm KCl-, KBr- und $BaCl_2$-Lösung verschiedener Konzentration geschüttelt. Die peptisierten Gemische wurden über Nacht in Reagensgläsern stehen gelassen und die überstehende Flüssigkeit abpipettiert. Die auf diese Weise hergestellten Medien wurden mit je 5 ccm $HgCl_2$-, $AgNO_3$- und $CuSO_4$-Lösungen verschiedener Molarität bedeckt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle III eingetragen. (Tabellen III—VI.)

Versuchsreihe 4,
Peptisation mit $Fe(OH)_3$-Sol.

Die Niederschläge von Ba-Borat, Ca-Borat und Al-Silikat wurden mit 10 ccm $Fe(OH)_3$-Sol peptisiert. Die überstehende Flüssigkeit wurde nach dem Absitzen abpipettiert, und die Mischungen mit Elektrolytlösungen überschichtet. Die Konzentration des $Fe(OH)_3$-Sols betrug 2,52 g Fe_2O_3 im Liter (Tabelle VII).

Versuchsreihe 5.

50 ccm des $Cr(OH)_3$-Niederschlags, der durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt wurde, wurde mit 10 ccm m/20 KBr in einer Jenaer Glasflasche eine Stunde lang geschüttelt. Die Mischung wurde auf ein Filter gebracht und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis im Waschwasser keine Br-Ionen nachweisbar waren. In Reagensgläsern wurden je 10 ccm des Niederschlags mit $HgCl_2$- und $AgNO_3$-Lösung überschichtet (Tabelle VIII).

Diskussion.

Die in viskosen Medien wie Glyzerin, gesättigte Lösungen von Zinknitrat usw. diffundierenden Reaktionselektrolyte erzeugen keine Bandstrukturen, sondern kontinuierliche Niederschläge (vgl. Versuchsreihe 1). Diese Versuche zeigen eindeutig, daß die Ringbildung nicht nur von der Viskosität abhängt.

Die Versuchsreihe 2 zeigt, daß die Hydratation ein notwendiger Faktor für die Ringbildung ist. Bei nicht benetzbaren organischen Substanzen tritt keine periodische Ringbildung ein.

Bevor mit den theoretischen Betrachtungen begonnen wird, die die Ergebnisse der Versuchsreihen 3, 4 und 5 erklären, wird darauf hingewiesen, daß alle diese Versuche folgendermaßen ausgeführt wurden: Das unlösliche anorganische Salz wurde in Reagensgläsern mit verschiedenen Elektrolytlösungen variierender Konzentration geschüttelt. Nachdem sich die Mischungen über Nacht abgesetzt hatten, wurde die überstehende Flüssigkeit, die den Überschuß des peptisierenden Elektrolyten enthält, abpipettiert.

Daher scheidet die Möglichkeit vollkommen aus, daß sich der Innenelektrolyt mit dem Außenelektrolyt mischt. Solche Fälle liegen in dieser Arbeit bei den peptisierten Mischungen vor, die durch Ionenadsorption in Gegenwart des peptisierenden Elektrolyten gebildet werden.

Die bisherigen Theorien, die Übersättigungs- und die Diffusionswellen-Theorie, können aus dem einfachen Grunde auf die oben erhaltenen Ergebnisse nicht angewendet werden, weil diese die Diffusion oder die Reaktion des Innen- und Außenelektrolyten in ihre Betrachtungen ziehen.

Es ist bekannt, daß Kolloide durch die Peptisation gelartiger Niederschläge, wie Fe-, Al- und Cr-Hydroxyd, gebildet werden.

Die peptisierten Mischungen (siehe Versuchsreihen 3, 4 und 5) sind hochkonzentrierte Kolloide. Die hier auftretende Ringbildung ist auf die periodische Koagulation dieser konzentrierten Sole zurückzuführen.

Die Erscheinung kann folgendermaßen erklärt werden: Der koagulierende Außenelektrolyt stellt eine Ladung äquivalent dem Flockungswert des Sols dar. Diffundiert der Außenelektrolyt, so kommt er mit der obersten Schicht der kolloiden Lösung in Berührung. Die in diesem Teil der Schicht anwesenden geladenen Partikeln werden durch den eintretenden Elektrolyten entladen. Infolge ihrer Grenzflächenspannung ziehen sich die Teilchen gegenseitig an. Eine erhebliche Verkleinerung der Oberfläche findet statt, die durch die Agglomeration der neutralisierten Partikeln hervorgerufen wird. Adsorbiertes Wasser oder Dispersionsmittel wird frei, welches die Zwischenräume, die sich beim Schrumpfen der koagulierten Mischung und der angrenzenden kolloiden Schicht gebildet haben, ausfüllt. Bevor der Außenelektrolyt mit dieser Schicht in Berührung kommt, muß er das kolloidfreie Dispersionsmittel passieren.

Tabelle II. Reagierende Elektrolyte.

Nr.	Peptisierender Elektrolyt	Medium	Außenelektrolyt	Ergebnisse
1	m/10 KJ	$PbCrO_4$	m/10 $AgNO_3$	Drei Ringe
2	,,	$BaCrO_4$	,,	Ein Ring
3	,,	Co-Phosphat	,,	Zahlreiche Ringe
4	,,	Ni-Phosphat	,,	Zahlreiche doppelte Ringe
5	m/10 KBr	$PbCrO_4$	,,	Zwei Ringe
6	,,	$BaCrO_4$	,,	Vier hellblaue Ringe
7	,,	Co-Phosphat	,,	Sieben bläuliche Ringe
8	,,	Ni-Phosphat	,,	Sechs bläuliche Ringe
9	m/100 $K_2Cr_2O_7$	Ni-Phosphat	,,	Drei Ringe
10	m/10 KJ	Ca-Oxalat	m/10 $HgCl_2$	Gebildete Ringe verschwinden
11	,,	Ca-Silikat	,,	Ein scharlachrotes Band
12	,,	Mg-Silikat	,,	Zwei scharlachrote Ringe
13	,,	Ca-Phosphat	,,	In der Mitte ein scharlachrotes Band
14	,,	Ba-Phosphat	,,	Ein Ring
15	,,	Ca-Oxalat	m/10 $AgNO_3$	Sieben graue Ringe
16	,,	Ca-Silikat	,,	Neun gelbe Ringe
17	,,	Mg-Silikat	,,	Zahlreiche gelbe Ringe
18	,,	Mg-Phosphat	,,	Zahlreiche Ringe
19	,,	Fe-Phosphat	,,	Ein gelbes Band und ein Ring
20	,,	Ca-Phosphat	,,	Zehn Ringe, orange, rosa, grau und gelb
21	,,	Ba-Phosphat	,,	Elf Ringe von verschiedener Farbe
22	,,	Ca-Phosphat	,,	Zahlreiche Ringe
23	m/10 KBr	Ca-Oxalat	,,	Zahlreiche doppelte Ringe
24	,,	Ca-Silikat	,,	Sechs graue Ringe
25	,,	Mg-Silikat	,,	Zwei graue Ringe
26	,,	Mg-Phosphat	,,	Ein gelber und ein blauer Ring
27	,,	Fe-Phosphat	,,	Zahlr. Ringe mit einem dopp. i. d. Mitte
28	,,	Ca-Phosphat	,,	Vier Ringe: gelb, blau, rosa und gelb
29	,,	Ba-Phosphat	,,	Vier violette Ringe
30	,,	,,	,,	Zahlreiche sehr schöne Ringe
31	m/100 $K_2Cr_2O_7$	Ca-Oxalat	,,	Zwei schokoladenbraune Ringe
32	,,	Ca-Silikat	,,	Zwei Ringe
33	,,	Ca-Phosphat	,,	In der Mitte ein rötlicher Ring
34	,,	Ba-Phosphat	,,	Vier Ringe
35	m/10 KJ	Ca-Silikat	m/20 $Pb(NO_3)_2$	Zwei Ringe
36	,,	,,	,,	Zwei Ringe
37	,,	Fe-Phosphat	,,	Zahlreiche gelbe Ringe
38	,,	Ca-Phosphat	,,	Zwei gelbe Ringe
39	,,	Ba-Phosphat	,,	Zwei gelbe Ringe
40	,,	Ca-Phosphat	,,	Zwei gelbe Ringe
41	m/20 KJ	Ca-Oxalat	m/10 $AgNO_3$	Vier Ringe: gelb, grau und dunkelrot
42	,,	,,	m/20 $AgNO_3$	Zahlreiche Ringe
43	,,	,,	m/5 $AgNO_3$	Zahlreiche breite Ringe
44	,,	,,	m/10 $HgCl_2$	Ein scharlachrotes Band
45	m/40 KJ	,,	m/20 $HgCl_2$	Zwei scharlachrote Ringe
46	,,	,,	m/10 $HgCl_2$	Zahlreiche verschieden gefärbte Ringe
47	m/20 KJ	,,	m/5 $CuSO_4$	Ein roter und ein violetter Ring
48	m/40 KJ	,,	,,	Grüne und graue Ringe
49	m/1000 $K_2Cr_2O_7$	,,	m/20 $AgNO_3$	Zwei Ringe
50	m/20 KBr	,,	,,	Sechs violett-rot gefärbte Ringe
51	m/20 KJ	Ca-Silikat	m/20 $HgCl_2$	Ein schwachroter Ring und ein Band
52	,,	Ba-Chromat	m/20 $AgNO_3$	Ein schokoladenbraunes Band
53	m/40 KJ	,,	m/20 $HgCl_2$	Ein scharlachrotes Band
54	m/20 KJ	,,	,,	Ein scharlachrotes Band
55	m/20 KBr	,,	m/20 $AgNO_3$	Ein scharlachrotes Band
56	m/20 KJ	,,	m/5 $AgNO_3$	Ein Band
57	m/40 KJ	,,	,,	Ein Band
58	m/100 KJ	,,	,,	Ein Band und zwei Ringe
59	m/20 KBr	,,	,,	Ein Band und zwei Ringe
60	m/20 KJ	Mg-Silikat	,,	Vier rötlich gefärbte Ringe
61	m/40 KJ	,,	,,	Sechs Ringe
62	m/20 KJ	,,	m/20 $AgNO_3$	Vier Ringe: grün und gelb gefärbt
63	m/40 KJ	,,	,,	Sieben Ringe: grau und grün gefärbt

Tabelle II (Fortsetzung).

Nr.	Peptisierender Elektrolyt	Medium	Außenelektrolyt	Ergebnisse
64	m/20 KJ	Mg-Silikat	m/20 $AgNO_3$	Vier Ringe: blau, rot, blau und gelb
65	,,	,,	m/5 $AgNO_3$	Vier bläulich gefärbte Ringe
66	,,	Ca-Silikat	m/20 $AgNO_3$	Acht Ringe
67	m/1000 $K_2Cr_2O_7$	,,	,,	Vier Ringe
68	m/20 KBr	,,	,,	Sieben blaue Ringe
69	m/1000 $K_2Cr_2O_7$	Ca-Phosphat	m/5 $AgNO_3$	Gelbes Band
70	,,	,,	m/20 $AgNO_3$	Drei Ringe: gelb, grün und rötlich
71	m/20 KJ	,,	m/5 $AgNO_3$	Zahlrreiche grün und gelb gefärbte Ringe
72	m/20 KBr	,,	,,	Ein blaues Band und zwei violette Ringe
73	,,	,,	m/20 $AgNO_3$	Vier Ringe: gelb, blau, rötlich und trübe
74	,,	,,	,,	Vier Ringe: gelb, blau, rötlich und trübe
75	,,	,,	m/20 $HgCl_2$	Ein scharlachrotes Band
76	,,	Fe-Phosphat	,,	Zwei Ringe und ein scharlachrotes Band
77	m/40 KJ	,,	,,	Zahlreiche Ringe
78	m/20 KJ	,,	m/10 $AgNO_3$	Zahlreiche gelbe Ringe
79	,,	,,	m/20 $AgNO_3$	Zahlreiche gelbe Ringe
80	,,	,,	,,	Zahlreiche gelbe Ringe
81	m/1000 $K_2Cr_2O_7$	,,	,,	Zahlreiche gelbe Ringe
82	m/2 KJ	Fe-Zitrat	m/20 $HgCl_2$	Zwei Ringe
83	m/20 KBr	,,	m/5 $AgNO_3$	Vier Ringe
84	m/20 KJ	Fe···-Azetat	m/20 $HgCl_2$	Sechs Ringe
85	m/40 KJ	,,	m/20 $AgNO_3$	Zahlreiche Ringe
86	m/20 KBr	,,	,,	Zahlreiche Ringe
87	m/20 KJ	Cr-Phosphat	,,	Zwei Ringe
88	,,	,,	,,	Zwei violett gefärbte Ringe
89	m/40 KJ	,,	,,	Zwei violett gefärbte Ringe
90	m/20 KBr	,,	,,	Zwei violett gefärbte Ringe
91	m/20 KJ	Cu-Azetat	m/10 $CuSO_4$	Vier Ringe
92	m/1000 $K_2Cr_2O_7$	Al-Phosphat	m/20 $AgNO_3$	Drei blaue Bänder
93	m/10 KBr	,,	m/10 $AgNO_3$	Drei blaue Bänder und drei blaue Ringe
94	,,	,,	m/10 $HgCl_2$	Drei farblose Ringe
95	m/20 KBr	,,	m/20 $AgNO_3$	Acht blaue Ringe
96	,,	,,	m/20 $HgCl_2$	Zwei farblose Ringe
97	m/10 KJ	,,	m/10 $AgNO_3$	Fünf gelbe Ringe
98	,,	,,	m/10 $HgCl_2$	Ein scharlachrotes Band u. zwei farbl. Ringe
99	m/20 KJ	,,	m/10 $AgNO_3$	Ein gelbes Band und zwei graue Ringe
100	,,	,,	m/20 $AgNO_3$	Vier gelbe Ringe
101	,,	,,	m/10 $HgCl_2$	Vier Ringe
102	,,	,,	m/20 $HgCl_2$	Vier Ringe
103	m/40 KJ	,,	m/20 $AgNO_3$	Sieben gelbe Ringe
104	,,	,,	m/20 $HgCl_2$	Zwei scharlachrote Ringe
105	m/1000 $K_2Cr_2O_7$	Ba-Borat	m/20 $AgNO_3$	Ein Ring
106	m/10 KBr	,,	m/10 $AgNO_3$	Zahlreiche blaue Ringe
107	m/20 KBr	,,	m/20 $AgNO_3$	Zahlreiche graue und blau gefärbte Ringe
108	m/10 KJ	,,	m/10 $HgCl_2$	Zahlreiche Ringe
109	m/20 KJ	,,	m/10 $AgNO_3$	Acht gelb und rot gefärbte Ringe
110	,,	,,	m/20 $AgNO_3$	Zahlreiche gelbe und graue Ringe
111	,,	,,	m/10 $HgCl_2$	Drei scharlachrote Ringe
112	,,	,,	m/20 $HgCl_2$	Vier Ringe
113	m/40 KJ	,,	,,	Zahlreiche gelbe und graue Ringe
114	,,	,,	m/20 $HgCl_2$	Zahlreiche sehr schöne scharlachr. Ringe
115	m/20 KJ	Ca-Borat	,,	Fünf scharlachrote Bänder
116	,,	,,	m/20 $AgNO_3$	Zahlreiche blaugrüne Ringe
117	m/10 KJ	,,	m/10 $HgCl_2$	Zwei scharlachrote Bänder
118	m/10 KBr	,,	m/10 $AgNO_3$	Sechs blaue Ringe
119	m/20 KBr	,,	m/20 $AgNO_3$	Acht sehr schöne blaue Ringe
120	m/20 KJ	Al-Silikat	m/20 $HgCl_2$	Vier scharlachrote Ringe
121	m/40 KJ	,,	,,	Vier scharl. Bänd. u. vier scharl. Ringe
122	m/20 KJ	,,	m/20 $AgNO_3$	Vier Ringe
123	m/40 KJ	,,	,,	Drei Ringe
124	m/20 KBr	,,	,,	Fünf Ringe
125	m/40 KBr	,,	,,	Fünf Ringe
126	m/20 KJ	Cu-Phosphat	,,	Zahlreiche sehr schöne Ringe

Tabelle II (Fortsetzung).

Nr.	Peptisierender Elektrolyt	Medium	Außenelektrolyt	Ergebnisse
127	m/20 KBr	Cu-Phosphat	m/20 $AgNO_3$	Zahlreiche sehr schöne Ringe
128	m/20 KJ	$Al(OH)_3$	m/20 $HgCl_2$	Ein scharlachrotes Band
129	m/20 $BaCl_2$	,,	m/10 $CuSO_4$	Zahlreiche blaue Ringe
130	,,	,,	m/20 $CuSO_4$	Zahlreiche blaue Ringe
131	,,	,,	m/5 $CuSO_4$	Zahlreiche blaue Ringe
132	,,	,,	m/100 $K_2Cr_2O_7$	Zahlreiche gelbe Ringe
133	m/1000 $K_2Cr_2O_7$	,,	m/10 $CuSO_4$	Zwei Ringe
134	m/20 $BaCl_2$	$Cr(OH)_3$	m/20 $CuSO_4$	Vier Ringe
135	,,	,,	m/10 $CuSO_4$	Zahlreiche Ringe
136	,,	,,	m/100 $K_2Cr_2O_7$	Zwei Ringe
137	m/20 $BaCl_2$	,,	m/4 K_2SO_4	Vier Ringe
138	m/20 KBr	$MgCO_3$	m/20 $AgNO_3$	Sieben Ringe
139	m/20 KJ	,,	m/20 $HgCl_2$	Eine scharlachroter Ring
140	m/20 KBr	,,	m/20 $AgNO_3$	Acht graue Ringe
141	m/20 KJ	$Cr(OH)_3$ mit kalt. Wass. gew.	m/20 $HgCl_2$	Vierzehn sehr schöne Ringe
142	,,	,,	m/10 $HgCl_2$	Vierzehn breite Ringe
143	,,	,,	m/20 $AgNO_3$	Zahlreiche aschgraue Ringe
144	,,	,,	m/20 $CuSO_4$	Ein blauer Ring
145	m/20 KBr	,,	m/20 $AgNO_3$	Zahlreiche graue und blaue Ringe
146	,,	,,	m/20 $HgCl_2$	Zahlreiche Ringe
147	,,	,,	m/20 $CuSO_4$	Ein Ring
148	m/20 $BaCl_2$	,,	m/20 $AgNO_3$	Zahlreiche Ringe
149	,,	,,	m/20 $CuSO_4$	Ein blauer Ring
150	,,	,,	m/40 $K_2Cr_2O_7$	Schwach ausgeprägte Ringe
151	,,	,,	m/10 $K_2Cr_2O_7$	Ein Band
152	m/20 KJ	$Cr(OH)_3$ mit heiß. Wass. gew.	m/20 $AgNO_3$	Acht Ringe
153	,,	,,	m/20 $CuSO_4$	In der Mitte ein blauer Ring
154	m/20 KBr	,,	m/20 $AgNO_3$	Drei Doppelringe
155	,,	,,	m/20 $HgCl_2$	Vier bläuliche Bänder
156	,,	,,	m/20 $CuSO_4$	Ein Ring in der Mitte
157	m/20 $BaCl_2$	,,	m/20 $AgNO_3$	Acht blaue Ringe
158	,,	,,	m/10 $K_2Cr_2O_7$	Graues Band

Tabelle III.

Nr.	Peptisierender Elektrolyt	Medium	Außenelektrolyt	Ergebnisse
1	m/10 KBr	Ba-Borat + $Fe(OH)_3$-Sol	m/10 $HgCl_2$	Fünf grüne Ringe
2	m/20 KBr	,, + ,,	m/10 $AgNO_3$	Sechs bläulich gefärbte Ringe
3	m/10 KJ	,, + ,,	m/20 $HgCl_2$	Vier scharlachrote Ringe
4	,,	,, + ,,	m/20 $AgNO_3$	Acht Ringe
5	m/20 KJ	Ca-Borat + $Fe(OH)_3$-Sol	m/20 $HgCl_2$	Ein schöner Ring
6	,,	,, + ,,	m/20 $AgNO_3$	Sechs bläulichgrün gefärbte Ringe
7	m/10 KJ	,, + ,,	m/10 $HgCl_2$	Zahlreiche Ringe
8	m/10 KBr	,, + ,,	m/10 $AgNO_3$	Zahlreiche blaue Ringe
9	m/20 KBr	,, + ,,	m/20 $AgNO_3$	Zahlreiche sehr schöne blaue Ringe
10	m/20 KJ	Al-Silikat + $Fe(OH)_3$-Sol	m/20 $HgCl_2$	Zahlreiche Ringe
11	,,	,, + ,,	m/20 $AgNO_3$	Zahlreiche Ringe
12	,,	$Cr(OH)_3$ + $Fe(OH)_3$-Sol	m/20 $HgCl_2$	Zahlreiche helle Ringe
13	,,	,, + ,,	m/10 $HgCl_2$	Vier Ringe
14	,,	,, + ,,	m/20 $AgNO_3$	Zahlreiche helle Ringe
15	,,	,, + ,,	m/20 $CuSO_4$	Ein grauer Ring
16	m/20 KBr	,, + ,,	m/20 $AgNO_3$	Zahlreiche Ringe
17	,,	,, + ,,	m/20 $HgCl_2$	Zahlreiche Ringe
18	,,	,, + ,,	m/40 $HgCl_2$	Zahlreiche gelbe Ringe
19	,,	,, + ,,	m/20 $CuSO_4$	Ein grauer Ring
20	m/20 $BaCl_2$	,, + ,,	m/20 $AgNO_3$	Sieben Ringe
21	,,	,, + ,,	m/20 $CuSO_4$	Ein grauer Ring
22	m/40 KJ	,, + ,,	m/40 $HgCl_2$	Acht scharlachrote Ringe

Tabelle IV. Nicht reagierende Elektrolyte.

Nr.	Peptisierender Elektrolyt	Medium	Außenelektrolyt	Ergebnisse
1	m/20 $BaCl_2$	Fe-Azetat	m/10 $HgCl_2$	Sechs Ringe
2	m/10 $BaCl_2$	,,	m/20 $HgCl_2$	Sechs Ringe
3	m/20 $BaCl_2$	$Cr(OH)_3$	,,	Vier Ringe
4	m/20 $HgCl_2$	,,	m/20 $BaCl_2$	Zahlreiche Ringe
5	m/40 K_2SO_4	,,	m/20 $CuSO_4$	Zwei Ringe
6	,,	,,	m/10 $CuSO_4$	Zwei Ringe
7	m/20 KJ	,,	m/10 $K_2Cr_2O_7$	Graues Band
8	m/20 KBr	,,	m/40 K_2SO_4	Zahlreiche Ringe
9	,,	,,	m/10 $K_2Cr_2O_7$	Graues Band
10	,,	,,	m/20 $BaCl_2$	Zwei Ringe
11	m/20 $BaCl_2$	,,	m/20 $HgCl_2$	Zahlreiche bläuliche Ringe
12	,,	,,	m/20 KJ	Zwei Ringe
13	m/80 K_2SO_4	,,	m/20 $CuSO_4$	Vier Ringe
14	m/40 K_2SO_4	,,	,,	Zwei Ringe
15	m/20 $BaCl_2$	$Cr(OH)_3$ mit heißem Wasser gewaschen	m/20 $HgCl_2$	Ein weißes Band
16	,,	,,	m/20 KJ	Ein weißes Band
17	m/80 K_2SO_4	,,	m/20 $CuSO_4$	Ein blauer Ring
18	m/40 K_2SO_4	,,	,,	Ein blauer Ring
19	m/20 $Pb(NO_3)_2$	,,	m/20 $AgNO_3$	Zahlreiche Ringe

Tabelle V.

Nr.	Peptisierender Elektrolyt	Medium	Außenelektrolyt	Ergebnisse
1	m/20 KJ	Ca-Borat + $Fe(OH)_3$-Sol	m/4 K_2SO_4	Zahlreiche Rine
2	,,	,, + ,,	m/2 KJ	Zahlreiche Ringe
3	m/20 $BaCl_2$	,, + ,,	m/10 $HgCl_2$	Zahlreiche Ringe
4	m/80 K_2SO_4	$Cr(OH)_3$ + $Fe(OH)_3$-Sol	m/20 $CuSO_4$	Ein grauer Ring
5	m/40 K_2SO_4	,, + ,,	,,	Ein grauer Ring

(Fortsetzung von Tabelle V). Der gleiche Elektrolyt.

Nr.	Peptisierender Elektrolyt	Medium	Außenelektrolyt	Ergebnisse
1	m/20 KJ	Ca-Borat + $Fe(OH)_3$-Sol	m/2 KJ	Zahlreiche Ringe
2	m/20 $BaCl_2$	$Cr(OH)_3$ + $Fe(OH)_3$-Sol	m/20 $BaCl_2$	Sehr schöne helle Bänder
3	m/20 $AgNO_3$	,, + ,,	m/20 $AgNO_3$	Vier Ringe

Tabelle VI. Der gleiche Elektrolyt.

Nr.	Peptisierender Elektrolyt	Medium	Außenelektrolyt	Ergebnisse
1	m/20 $HgCl_2$	$Cr(OH)_3$	m/20 $HgCl_2$	Zahlreiche blaue Ringe
2	,,	,,	m/10 $HgCl_2$	Zahlreiche blaue Ringe
3	m/20 $BaCl_2$	,,	m/20 $BaCl_2$	Zwei Ringe
4	m/20 $AgNO_3$	,,	m/20 $AgNO_3$	Drei Ringe
5	,,	,,	m/2 $AgNO_3$	Zwei Ringe
6	m/20 KJ	,,	m/20 KJ	Ringe
7	,,	,,	m/2 KJ	Ringe
8	m/20 KBr	$Cr(OH)_3$ mit kaltem Wasser gewaschen	m/20 KBr	Zwei bläuliche Ringe
9	m/20 $BaCl_2$	,,	m/20 $BaCl_2$	Zwei Ringe
10	m/20 $AgNO_3$	,,	m/20 $AgNO_3$	Sieben dunkelgraue Ringe
11	m/20 $CuSO_4$	,,	m/20 $CuSO_4$	Zwei blaue Ringe
12	m/20 $AgNO_3$	,,	m/20 $AgNO_3$	Vier Ringe
13	,,	,,	m/10 $AgNO_3$	Zwei Ringe
14	,,	,,	m/2 $AgNO_3$	Zwei Ringe
15	m/10 $AgNO_3$	,,	,,	Zwei Ringe
16	,,	,,	m/20 $AgNO_3$	Zahlreiche blaue Ringe
17	m/20 KBr	,,	m/40 KBr	Zwei Ringe
18	m/20 $CuSO_4$	$Cr(OH)_3$ mit heißem Wasser gewaschen	m/20 $CuSO_4$	Ein blauer Ring
19	m/20 $BaCl_2$	,,	m/20 $BaCl_2$	Helle Bänder
20	m/20 $AgNO_3$	,,	m/20 $AgNO_3$	Vier Ringe

Tabelle VII.

Nr.	Peptisierendes Sol	Medium	Außenelektrolyt	Ergebnisse
1	$Fe(OH)_3$	Ba-Borat	m/2 K_2SO_4	Vier Ringe
2	,,	Ca-Borat	m/10 $AgNO_3$	Zahlreiche Ringe
3	,,	Al-Silikat	,,	Zahlreiche Ringe
4	,,	,,	m/10 $HgCl_2$	Geschichtete Niederschläge
5	,,	,,	m/5 $AgNO_3$	Geschichtete Niederschläge
6	,,	,,	m/20 $BaCl_2$	Ringe
7	,,	,,	m/4 K_2SO_4	Ringe
8	,,	,,	m/10 $CoCl_2$	Schwach ausgeprägte Ringe

Tabelle VIII.

Nr.	Peptisiert. Medium	Außen-elektrolyt	Ergebnisse
1	$Cr(OH)_3$	m/20 $HgCl_2$	Zahlreiche
2	,,	m/40 $HgCl_2$	blaßblaue Ringe
3	,,	m/20 $AgNO_3$	Zwei
4	,,	m/10 $AgNO_3$	graue Bänder

Dies erklärt sowohl die Entstehung des Bandes, das aus dem Koagulat gebildet ist, als auch die Entstehung des Zwischenraums, der das entbundene Wasser, den diffundierenden Elektrolyten und die Stoffe, die sich aus den Ionen der zerstörten Doppelschicht und den stabilisierenden Ionen gebildet haben, enthält.

Die Diffusion des Elektrolyts schreitet weiter, und die nächste kolloide Schicht wird koaguliert. Die neutralisierten entladenen Partikeln ziehen sich wiederum an. Durch Schrumpfung entstehen Zwischenräume zwischen dem zweiten Band und der dritten kolloiden Schicht. Auf diese Weise bilden sich Bänder und klare Zwischenräume.

Anhang.

Tabelle IX.

Nr.	Peptisier. Elektrolyt	Medium	Außen-elektrolyt
A_1	m/20 KJ	Mg-Silikat	m/5 $AgNO_3$
A_2	m/40 KJ	Ba-Borat	m/20 $HgCl_2$
B_1	m/20 KBr	,,	m/20 $AgNO_3$
B_2	m/10 KJ	$MgCO_3$	m/10 $AgNO_3$
C_1	,,	Ca-Phosphat	,,
C_2	m/20 KJ	,,	,,

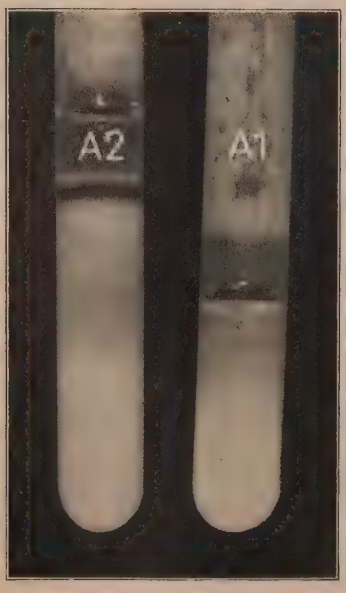


Fig. 1

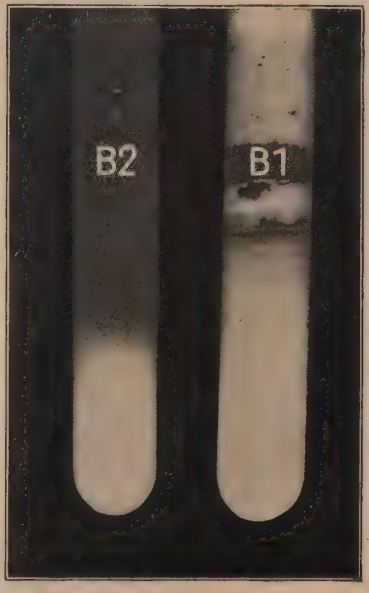


Fig. 2

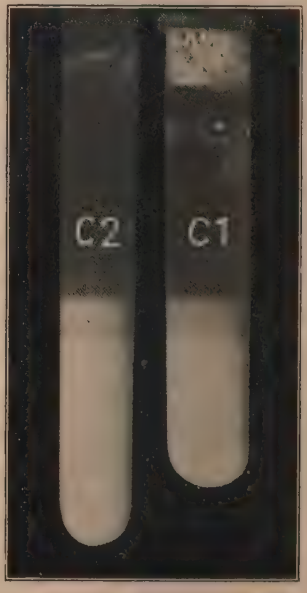


Fig. 3

Zusammenfassung.

1. Anorganische Salze: Cu-, Al-, Fe-, Cr-, Ni-, Co-, Ca-, Ba- und Mg-Phosphat; Pb- und Ba-Chromat; Al-, Ca- und Mg-Silikat; Ca- und Ba-Borat; Al- und Cr-Hydroxyd; Cr- und Fe-Azetat; Mg-Karbonat; Ca-Oxalat und Fe-Zitrat wurden durch Dekantieren mit kaltem Wasser einige Tage gewaschen und mit Elektrolytlösungen peptisiert. Die so erhaltenen Mischungen wurden über Nacht stehen gelassen, und die überstehende Flüssigkeit, die den Überschuß des peptisierenden Elektrolyten enthält, abpipettiert. Dann wurden die gebildeten Kolloide mit den Außenelektrolyten überschichtet.

Die peptisierenden und die koagulierenden Elektrolyte seien paarweise genannt:

a) Reagierende Elektrolyte:

KJ-$HgCl_2$; KBr-$HgCl_2$; KJ-$AgNO_3$; KBr-$AgNO_3$; $K_2Cr_2O_7$-$AgNO_3$; KJ-$Pb(NO_3)_2$; KJ-$CuSO_4$; $BaCl_2$-$CuSO_4$; $BaCl_2$-$K_2Cr_2O_7$; $BaCl_2$-K_2SO_4; $BaCl_2$-$AgNO_3$.

b) Nichtreagierende Elektrolyte:

$BaCl_2$-$HgCl_2$; K_2SO_4-$CuSO_4$; KJ-$K_2Cr_2O_7$; KBr-K_2SO_4; $Pb(NO_3)_2$-$AgNO_3$.

c) Der gleiche Elektrolyt:

$BaCl_2$-$BaCl_2$; KJ-KJ; $AgNO_3$-$AgNO_3$; KBr-KBr; $CuSO_4$-$CuSO_4$.

2. Die Niederschläge, deren Herstellung oben geschildert wurde, wurden mit Ferrihydroxydsol peptisiert und mit $CuSO_4$, $AgNO_3$, $BaCl_2$ usw. koaguliert.

3. Mit kaltem Wasser gut gewaschenes $Cr(OH)_3$ wurde mit KBr-Lösungen peptisiert. Die Mischungen wurden im Papierfilter im Trichter so lange gewaschen, bis im Waschwasser keine Br-Ionen nachweisbar waren. Bei Überschichtung mit Außenelektrolyten Bildung ausgeprägter Ringe.

4. Eine Theorie wird gegeben, die die Ringbildung in allen genannten Fällen erklärt.

5. Die besten Ringe wurden bei Anwendung von peptisierten Al- und Ca-Phosphaten, Ba- und Ca-Boraten, Al- und Mg-Silikaten, Al- und Cr-Hydroxyden erhalten.

Beiträge zur chemischen Kennzeichnung und analytischen Untersuchung des Torfes.

Von S. W. Souci. (Eingegangen am 7. Dezember 1937.)

(Aus dem Institut für Pharmazeutische und Lebensmittelchemie und der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie an der Universität München [Vorstand: Prof. Dr. B. Bleyer].)

Weitgreifende Bestrebungen unserer Zeit haben die Fragen der Moornutzung und Torfverwertung von neuem in den Vordergrund gerückt. Dabei ergibt sich die Notwendigkeit, sowohl die kolloiden Eigenschaften des Torfes als auch — in unlösbarem Zusammenhang damit — die organische Substanz einer eingehenden Betrachtung zu unterziehen. Beide Faktoren geben uns gemeinschaftlich das Verständnis für das Verhalten des Materials bei der technologischen Verarbeitung, der Entwässerung, der landwirtschaftlichen Erschließung, der Meliorierung und endlich bei der im weiten Ausmaß stattfindenden balneotherapeutischen Anwendung des „Moores".

In Verfolgung dieses Zieles haben sich in der Vergangenheit der Moorforschung in der Hauptsache zwei Wege als gangbar erwiesen: Die präparative Reindarstellung einzelner, besonders kennzeichnender Torfbestandteile und die Gesamtanalyse der organischen Substanz. So einfach diese Zielsetzung, so groß sind die Schwierigkeiten, die sich der praktischen Bearbeitung entgegenstellen. Sie haben ihre gemeinsame Ursache darin, daß allem Anschein nach eine große Anzahl von Umwandlungsprodukten im Torf vorliegt, die durch eine ununterbrochene Reihe von Übergängen miteinander verbunden sind und die weder analytisch noch präparativ voneinander mit genügender Schärfe abgetrennt werden können. Daneben ist zweifellos auch mit der Anwesenheit gewisser unzersetzter Pflanzenstoffe zu rechnen, die aus der ursprünglichen torfbildenden Pflanze stammen und die dem Vertorfungsvorgang noch nicht anheimgefallen sind. Das nachfolgende Schema[1]) gibt eine allgemeine Übersicht über die wichtigsten Verbindungen, die nach den bisherigen Erkenntnissen als Bestandteile des Torfes vorkommen können.

I. Unveränderte Pflanzenbestandteile (organisch).

Eiweißstoffe.

Zellulose.

Mono- und Disaccharide (in untergeordneter Menge).

[1]) Aus S. W. Souci, Die Chemie des Moores, mit besonderer Berücksichtigung der Huminsäuren usw. (Stuttgart 1938).

Hemizellulosen (Pentosane, Methylpentosane, Hexosan-Pentosane, Hexosane).
Pektinstoffe (in untergeordneter Menge).
Lignin (Ligninsäuren).
Fette (in untergeordneter Menge).
Protobitumina.
a) Extrakt-Protobitumina (unzersetzte Wachse und Harze).
b) Polymer-Protobitumina (unzersetzte Sporopollenine, Cutine und Suberine; gelegentlich auch Wachse und Harze in untergeordneter Menge).
Gerbstoffe.

II. Produkte der Vertorfung (organisch).
(Durch biologische oder chemische Vorgänge gebildete Umwandlungs- u. Abbauprodukte).
Humusstoffe (im weiteren Sinn).
a) Huminsäuren (Humussäure, Hymatomelansäure).
b) Humoligninsäuren (Humolignine).
c) Humine (bzw. alkaliunlösliche Huminsäuren).
Fulvosäuren und Humusbegleitstoffe (Alkohole, Zucker, Fettsäuren, Zyanderivate, Harnstoffderivate, isozyklische und heterozyklische Verbindungen).
Phlobaphene (aus Gerbstoffen stammend).
Bitumina.
a) Extrakt-Bitumina oder Eu-Bitumina (fossilierte Wachse und Harze).
b) Polymer-Bitumina oder Stabil-Bitumina (fossilierte Sporopollenine, Cutine und Suberine).
Uronsäurekomplexe, Pentosane (aus Pektinstoffen).
Aminosäuren und andere Produkte des Eiweißabbaues.
Eiweißstoffe (durch Mikroorganismen neu gebildet).

III. Anorganische Bestandteile.
Mineralstoffe der ursprünglichen Pflanzen.
Akzessorische Mineralstoffe.

IV. Wasser.

Von der Gesamtzahl dieser Verbindungen waren besonders die Huminsäuren in der Vergangenheit Gegenstand eingehender Untersuchungen. Sie liegen im natürlichen Zustand meist in Form stark gequollener Hydrogele vor und stellen die hauptsächlichsten Träger der kolloiden Eigenschaften des Torfes dar. Ihre Definition und begriffliche Abgrenzung gegenüber anderen Torfbestandteilen begründete sich bisher fast ausschließlich auf das Verhalten gegen alkalisch reagierende Flüssigkeiten, durch die sie unter Peptisation und Humatbildung in Lösung übergeführt werden können. Wie an späterer Stelle ausführlich zu erörtern sein wird, ergibt sich dabei aber die Schwierigkeit, daß gleichzeitig auch fremde Pflanzen- und Torfbestandteile gelöst werden und daß die Alkalilöslichkeit der Huminsäuren selbst in hohem Maße von der Vorbehandlung, der Art des angewandten Lösungsmittels, der Temperatur und der Einwirkungsdauer abhängig ist. Die Folge davon ist, daß je nach den Arbeitsbedingungen verschiedene Stoffgruppen unter die Bezeichnung „Huminsäure" fallen können, die untereinander nicht übereinstimmen. Erst durch Anwendung des Azetylbromids wurde es möglich, eine genauere Umschreibung innerhalb der Gruppe der Humusstoffe (im weiteren Sinn) vorzunehmen[2]). Es ergab sich, daß dieses Reagens unzersetzte Pflanzenstoffe mit wenigen Ausnahmen praktisch vollständig aufzunehmen vermag, während bestimmte Vertorfungsprodukte ungelöst zurückbleiben.

Behandelt man die durch Alkaliextraktion von Torf gewonnenen Präparate mit Azetylbromid, so zeigt sich, daß stets mehr oder weniger große Anteile davon in Lösung gehen. Es sind dies einesteils nicht oder nur in geringem Maß humifizierte Pflanzenstoffe, andernteils in der Hauptsache solche Humifizierungsprodukte, die zugleich in Alkalien und in Alkohol löslich sind, und die nach der Nomenklatur S. Odén's[3]) als „Hymatomelansäure" bezeichnet werden. Der ungelöst zurückbleibende Rest scheint im wesentlichen der „Huminsäure" Odén's zu entsprechen, die in Alkalien löslich und in Alkohol unlöslich ist. — Neben der Humussäure sind auch die als „Humine" bezeichneten Torfbestandteile, einschließlich der alkaliunlöslichen Huminsäuren, die von W. Fuchs[4]) in Torf nachgewiesen wurden, in Azetylbromid unlöslich.

Mit Bezugnahme auf das Verhalten gegen Azetylbromid lassen sich also die Humusstoffe (im weiteren Sinn) unterteilen in Azetylbromid-unlösliche und zugleich Alkali-unlösliche Verbindungen (Humine), in Alkali- und zugleich Azetylbromid-lösliche Rotteprodukte (z. B. Hu-

[2]) P. Karrer und F. Widmer, Helv. chim. Acta **4**, 700 (1921); P. Karrer und B. Bodding-Wiger, Helv. chim. Acta **6**, 817 (1923). — W. Grosskopf, Brennstoff-Chem. **7**, 293 (1926); **10**, 161, 213 (1929); U. Springer, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **11**, 313 (1928); **22**, 135 (1931).
[3]) S. Odén, Kolloid-Beih. **11**, 75 (1919).
[4]) W. Fuchs, Die Chemie der Kohle (Berlin 1931).

moligninsäuren) und in Huminsäuren. Die letztere Stoffgruppe zerfällt in 3 Untergruppen: Die sog. Huminsäure im engeren Sinn oder Humussäure, die in Alkalien löslich, aber in Azetylbromid unlöslich ist, die Alkali-unlöslichen Huminsäuren, die — wie der Name sagt — in Alkalien und in Azetylbromid unlöslich sind und schließlich die in Alkalien und Azetylbromid lösliche Hymatomelansäure. Eine schematische Darstellung der Einteilung der Humusstoffe des Torfes sowie ihrer kennzeichnenden Hauptmerkmale findet sich in Tabelle I [5]).

Tabelle I. Einteilung und kennzeichnende Eigenschaften der Humusstoffe.

Gruppenzugehörigkeit		Bezeichnung		Verhalten gegen Alkalien	Alkohol	Wasser	Azetylbromid	Farbe
Humusstoffe im weiteren Sinn	Humusstoffe im engeren Sinn	Humine		unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	fast schwarz
		Huminsäuren	alkaliunlösliche Huminsäuren	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	fast schwarz
			Humussäure	löslich	unlöslich	etwas kolloid löslich	unlöslich	fast schwarz
			Hymatomelansäure (Dehydrohuminsäure)	löslich	löslich	etwas kolloid löslich	löslich	braun
			Humoligninsäuren und dergleichen	löslich	löslich	etwas kolloid löslich	löslich	rotbraun
Humusbegleitstoffe		Fulvosäuren		löslich	löslich	löslich	löslich	gelb

Sie zeigt, daß an Hand der angegebenen Reagentien analytisch eine Abgrenzung der Humusstoffe im engeren Sinn und der Humussäure durchführbar ist. Auch die Gruppe der Humine einschließlich der alkaliunlöslichen Huminsäuren läßt sich durch das Verhalten gegen Alkalien und Azetylbromid hinreichend scharf definieren. Dagegen haben wir vorerst noch kein Mittel an der Hand, um die Huminsäuren bzw. die Hymatomelansäure von der Gruppe der Humoligninsäuren zu unterscheiden. Es muß der Zukunft vorbehalten bleiben, hier zu entscheiden, ob die Grenze zwischen der Hymatomelansäure und den von K. Simon[6]) neu beschriebenen Humoligninsäuren tatsächlich berechtigt ist und durch analytische Methoden bestätigt werden kann oder ob sie fallen gelassen werden muß.

Aus der gegebenen Sachlage folgt, daß die Versuche zur Isolierung und Bestimmung einzelner Torfbestandteile vornehmlich auf die analytisch faßbaren Stoffgruppen abzielen müssen. Unter ihnen steht die Humussäure seit langem im Mittelpunkt des Interesses. Ihre präparative Darstellung erfolgte bisher meist in der Weise, daß Torf mit Alkalilaugen, Ammoniak oder Alkalikarbonat ausgezogen wurde und in dem erhaltenen Extrakt die gelösten Anteile durch Mineralsäure gefällt wurden. Es liegt auf der Hand, daß bei dieser Arbeitsweise stets Huminsäure-Präparate erhalten werden, die neben Humussäure auch noch Hymatomelansäure (einschließlich Humoligninsäure) enthalten. Gegen die „alkalische Extraktion" ist jedoch der Einwand zu erheben, daß je nach der Art und Konzentration der angewandten Alkalien auch mehr oder weniger unzersetzte Pflanzenstoffe mitgelöst werden können, und dann eine erhebliche Verunreinigung der Huminsäurepräparate bedingen. So läßt sich nachweisen, daß bei der Huminsäuregewinnung aus Sphagnumtorfen mit alkalischen Mitteln auch alkalilösliche Kohlehydrate, wie Xylan, Araban, sowie Pektinsäuren miterfaßt werden. Bei längerdauernder Einwirkung starker Alkalien werden darüber hinaus in manchen Fällen auch Hemizellulosen, Zellulose und Eiweißstoffe angegriffen und teilweise in Lösung übergeführt. Ferner gehen stets Lignin und ligninähnliche Verbindungen zu einem bestimmten Anteil in Lösung, und zwar sind gerade die durch mikrobiologischen Abbau gebildeten primären Umwandlungsprodukte des Lignins besonders leicht in Alkalien löslich[7]).

Ein weiterer Nachteil der Extraktion mit Alkalien ist der, daß bei höherer Konzentration und schärferen Arbeitsbedingungen unter dem Einfluß von Hydroxylionen eine Zersetzung der Huminsäure eintreten kann, die durch Bildung wasser- und säurelöslicher Produkte und durch Verringerung des Lichtabsorptionsvermögens zum Ausdruck kommt. Nachfolgende Versuchsreihe (Tabelle II) veranschaulicht die Wirkung von

[5]) Vgl. Fußnote 1.

[6]) K. Simon, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **17**, 129 (1932).

[7]) S. A. Waksman und H. W. Reusser, Cellulosechem. **11**, 209 (1930).

Tabelle II [10]). Abnahme des Lichtabsorptionsvermögens von Humatlösungen bei Einwirkung von Alkalilauge.

Konz. der Versuchslösungen I—V an Huminsäure: 0,010 Proz., I—II an NaF: 0,200 Proz., III—IV an NaF: 0,009 Proz., V an NaF: 0,015 Proz. Temp. 20° C. Luftsauerstoff: beschränkter Zutritt. Belichtung: diffuses Tageslicht.

Versuchsdauer		Lichtabsorptionsvermögen in Proz. des Ausgangswertes, bezogen auf alkalihaltige Lösung				
		Lösung I	Lösung II	Lösung III	Lösung IV	Lösung V
		Dachauer Huminsäure		Huminsäure aus Kasseler Braun		Acidum huminicum Merck
Stunden	Minuten	1 Proz. NaOH	5 Proz. NaOH	1 Proz. NaOH	5 Proz. NaOH	5 Proz. NaOH
0	0,25	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0	1	99,2	100,5	100,0	99,7	100,3
0	3	100,6	99,6	100,0	98,7	100,0
0	5	99,4	99,0	99,1	97,5	100,0
0	10	99,4	99,6	98,6	96,0	99,2
0	20	99,2	98,6	97,6	94,1	99,2
0	30	99,2	98,1	96,7	91,7	97,8
0	40	97,8	98,1	95,7	90,8	97,3
0	50	98,2	97,1	94,8	89,9	96,1
1	0	97,3	96,7	93,0	89,6	96,1
1	30	96,9	95,6	91,7	87,4	94,7
2	0	95,6	94,4	90,5	85,5	92,6
3	0	94,7	93,6	88,4	82,8	90,3
4	0	93,8	91,1	87,2	80,6	86,6
5	0	93,1	89,9	85,4	79,0	83,5
6	0	92,6	87,8	84,3	78,0	81,9
7	0	92,2	86,7	83,9	76,3	79,4
8	0	92,2	85,6	82,9	75,0	76,8
24	0	86,2	80,8	74,8	66,8	73,7
48	0	78,0	75,1	67,4	57,7	—

Hydroxylionen auf verschiedene Huminsäurepräparate, die teils bereits bei ihrer Herstellung der Alkaliwirkung ausgesetzt waren (Acidum huminicum Merck), teils unter strenger Ausschaltung von Alkalien durch Natriumfluorid-Extraktion hergestellt wurden („Dachauer Huminsäure" und Kasseler-Braun-Huminsäure).

Aus Tabelle II ist ersichtlich, daß besonders in den ersten Stunden nach Zugabe der Natronlauge eine merkliche Verringerung des Lichtabsorptionsvermögens eintritt, und zwar kommt die Alkaliwirkung am deutlichsten bei Kasseler-Braun-Huminsäure zum Ausdruck. Acidum huminicum Merck zeigte gegenüber den anderen Präparaten einen gleichmäßigeren Rückgang des Lichtabsorptionsvermögens, der durch die bereits während der Herstellung stattgefundene Alkalibehandlung zu erklären ist.

Von anderen Autoren[8]) wurde ebenfalls eine erhebliche Verminderung des Lichtabsorptionsvermögens, besonders bei längerer Einwirkungsdauer, nachgewiesen.

Aus den angegebenen Gründen ist es erforderlich, bei der Herstellung von Huminsäure die Alkalikonzentration möglichst gering zu wählen und die Einwirkungsbedingungen milde zu gestalten. Als noch vorteilhafter erweist es sich, auf eine alkalische Reaktion bei der Extraktion überhaupt zu verzichten und die Huminsäure durch neutral reagierende Lösungsmittel oder Salzlösungen zu peptisieren und in Lösung überzuführen. In dieser Richtung liegen neuere Arbeiten von K. Simon[9]), L. Pozdena[11]) sowie des Verfassers in Gemeinschaft mit O. L. Heinen[12]). Sie zeigen, daß es in besonders günstigen Fällen möglich ist, durch Anwendung von Neutralsalzen nicht nur fremde Pflanzenstoffe, sondern auch Hymatomelansäure bzw. Humoligninsäure zum größten Teil im Extraktionsgut zurückzuhalten. So gelang es Simon durch Extraktion mit Natriumfluorid Präparate zu erzielen, die in Azetyl-

[8]) U. Springer, Brennstoff-Chem. **8**, 17 (1927); K. Simon, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **27**, 129 (1932).

[9]) K. Simon, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **14**, 252 (1929); **18**, 323 (1930); **27**, 129 (1932).

[10]) Vgl. Fußnote 1.

[11]) L. Pozdena, Bodenkunde und Pflanzenernährg. **2 (47)**, 55 (1936/37); **3 (48)**, 315 (1937).

[12]) O. L. Heinen, Beiträge zur Kenntnis der Huminsäuren. Diss. (München 1937).

bromid fast vollkommen unlöslich sind, und demnach — entsprechend der vorstehend gegebenen Definition — aus reiner Humussäure bestehen. Auch eine große Anzahl anderer Alkalisalze kann in gleicher Weise zur Extraktion des Torfes herangezogen werden. Selbst durch stark alkalisch reagierende Verbindungen, wie Natriumtetraborat, Natriumsilikat oder Natriumhydroxyd läßt sich eine Extraktion bei neutraler oder schwach saurer Reaktion durchführen, wenn man ihre Konzentration so gering wählt, daß die alkalische Reaktion durch die in Lösung gehende Huminsäure bzw. Humussäure vollständig gepuffert wird.

Die Wirkung neutral reagierender Salze soll nach K. Simon auf der kalkfällenden Eigenschaft des zugefügten Anions beruhen, entsprechend der Reaktionsgleichung:

$$Ca_2 R_{Hum} + 4\,NaF \rightarrow Na_4 R_{Hum} + 2\,CaF_2$$ [13]).

Diese Erklärung setzt voraus, daß Torfe zur Untersuchung kommen, die größere Mengen von Huminsäure in Form ihrer Kalziumsalze gebunden enthalten. Da aber auch Alkalisalze nicht kalkfällender Säuren wie z. B. Natriumazetat auf Huminsäure lösend wirken und da auch isolierte, äußerst aschearme Huminsäurepräparate von Alkalisalzen erneut gelöst werden können, liegt die Vermutung näher, daß die lösende Wirkung der Alkalisalze in der Mehrzahl der Fälle auf einer Peptisierung der Huminsäure, und zwar insbesondere der Humussäure beruht. Daß unter geeigneten Umständen eine derartige Peptisierung von Humussäure durch verschiedene Alkalisalze eintreten kann, wurde bereits von Wo. Ostwald und A. Steiner[14]) nachgewiesen. Bei aschereichen Torfen mag daneben auch die kalkfällende Wirkung des Säurerestes zur Geltung kommen.

Für die Darstellung von Huminsäure-Präparaten mit möglichst hohem Humussäuregehalt (hoher Azetylbromidunlöslichkeit) ist es erforderlich, auch die Veränderungen der Reaktion zu berücksichtigen, die während der Extraktion stattzufinden pflegen. Sie können, je nachdem, welche Vorgänge sich abspielen, sowohl in der Richtung einer Alkalitätssteigerung als auch einer Alkalitätsverminderung liegen. Im allgemeinen hat man bei einer Peptisierung in aschearmen Torfen mit einer Senkung des p_H-Wertes, dagegen bei einer Reaktion des zugefügten Salzes mit dem in aschereichen Torfen vorliegenden Kalziumhumat und Kalziumkarbonat mit einer Erhöhung zu rechnen. In beiden Fällen ist es zweckmäßig, durch portionsweise Zugabe von H_2SO_4 oder NaOH die Reaktion des Extraktionsansatzes auf ein p_H von 6—7 einzustellen.

Bei manchen Torfen ist nach unseren Versuchen auch eine Vorbehandlung mit Kalziumazetat von günstigem Einfluß auf die Ausbeute an Huminsäure bei der Extraktion in annähernd neutralem Medium. Die Behandlung wird in der Weise ausgeführt, daß man den Torf in naturfeuchtem Zustand wiederholt mit einer verdünnten Lösung von $(CH_3 \cdot COO)_2Ca$ behandelt und sodann mitWasser auswäscht. Hierbei wird nach der Gleichung

$$H_4R_{Hum} + 2(CH_3 \cdot COO)_2Ca \rightarrow Ca_2R_{Hum} + 4CH_3 \cdot COOH$$ [15])

ein Teil der vorliegenden freien Huminsäure in Kalziumhumat übergeführt, welches dann mit kalkfällenden Salzen zu reagieren vermag. Durch einige kurze Vorversuche überzeugt man sich, ob eine solche Behandlung tatsächlich zu einer Erhöhung der Ausbeute führt und ob die erhaltene Lösung die gewünschte neutrale oder schwach saure Reaktion besitzt. Dies ist besonders deshalb erforderlich, weil auch Fälle bekannt wurden, bei denen die Vorbehandlung mit Kalziumazetat eine entgegengesetzte Wirkung hatte.

Es sei hier bemerkt, daß es selbst bei genauer Berücksichtigung der erwähnten Umstände nach unseren Versuchen nur in seltenen Fällen möglich ist, den Gehalt an azetylbromidunlöslicher Humussäure über 80 Proz. hinaus zu steigern. Für die Erzielung 100proz. Humussäurepräparate scheinen besondere Vorbedingungen erforderlich zu sein, die uns heute aber noch nicht bekannt sind.

Eine weitere wichtige Frage, die vorläufig ebenfalls noch nicht mit genügender Sicherheit beantwortet werden kann, ist die, von welchen Umständen bei der „neutralen Extraktion" die Ausbeute abhängt. Es zeigt sich, daß manche Torfe mit nennenswertem Gehalt an Humussäure bei der Extraktion in neutralem Medium nur äußerst langsam und in geringem Maß eine Anfärbung der Extraktlösung ergeben, während in anderen Fällen die Extraktion unter den gleichen Bedingungen ohne ersichtlichen Grund viel rascher vor sich geht.

Ein ähnliches Verhalten ist auch bei der Extraktion mit Dioxan zu beobachten. Dieses Lö-

[13]) H_4R_{Hum} bedeutet nach der Schreibweise Odén's Huminsäure. H_4 bezeichnet hierbei die vier durch Metall ersetzbaren Wasserstoffatome der als 4-basisch angenommenen Säure, R_{Hum} bezeichnet das 4-wertige Anion der Huminsäure (Humat-Ion).

[14]) Wo. Ostwald und A. Steiner, Kolloid-Beih. **21**, 97 (1925); daselbst S. 138.

[15]) Vgl. Fußnote 13.

sungsmittel vermag bei Anwesenheit von Wasser reine Humussäure in kurzer Zeit und ohne Rückstand aufzulösen, wobei es gleichgültig ist, ob diese im feuchten Zustand als Hydrogel oder in Form getrockneter Präparate vorliegt[16]). Unterwirft man dagegen unter Einhaltung gleicher Arbeitsbedingungen Humussäure enthaltende Torfproben der Extraktion mit Dioxan, so kann es eintreten, daß fast die gesamte Humussäure im Rückstand verbleibt, während verhältnismäßig große Mengen sonstiger Pflanzen- und Torfbestandteile in Lösung gehen.

Es ist verständlich, daß diese Umstände der Verwendung von Natriumfluorid und anderen Alkalisalzen sowie von Dioxan zur analytischen Bestimmung der Humussäure in Torfproben vorerst noch im Wege stehen. Solange es nicht möglich ist, ihre Ursache aufzuklären und entsprechend zu berücksichtigen, wird man nicht erwarten können, eine auch nur annähernd quantitative Ausbeute an Humussäure oder Huminsäure zu erzielen. Dagegen scheint zur möglichst schonenden präparativen Darstellung von Huminsäurepräparaten die weitere Verfolgung des begangenen Weges der „neutralen Extraktion" aussichtsreich zu sein.

Der zweite Weg zur Feststellung der Zusammensetzung des Torfes und zur Erklärung seiner kolloiden Eigenschaften besteht in seiner analytischen Untersuchung. Sie kann in der Weise erfolgen, daß einzelne Hauptbestandteile nach bekannten analytischen Methoden für sich gesondert bestimmt werden, unter Berücksichtigung gewisser, durch die Natur des Materials bedingter Fehlermöglichkeiten. Doch ist es bei einem solchen Vorgehen kaum möglich, Überschneidungen einzelner Stoffklassen auszuschalten oder in Rechnung zu stellen. Ferner wird es aus technischen Gründen verschiedentlich notwendig sein, bestimmte Maßnahmen zur präparativen Aufbereitung und zur Abtrennung störender Stoffe mehrfach auszuführen, wodurch der erforderliche Arbeitsaufwand über Gebühr vergrößert wird.

Diese Schwierigkeiten fallen fort, wenn man die einzelnen Bestimmungsverfahren sinngemäß in einen analytischen Trennungsgang einordnet und einzelne Stoffgruppen auf Grund ihrer Löslichkeit und ihres Verhaltens gegenüber bestimmten Reagentien voneinander abtrennt. Wie in der Folge näher beschrieben ist, läßt sich eine derartige Gruppenzerlegung in der Weise bewerkstelligen, daß man zunächst nach bekannten Methoden eine aufeinanderfolgende Hydrolyse des Materials mit Wasser, verdünnter und „starker" Säure durchführt, um in der Hauptsache einzelne unzersetzte Pflanzenstoffe wie Hemizellulosen, Zellulose usw. in Lösung überzuführen. Die Bestimmung und Unterscheidung humifizierter Stoffe erfolgt sodann durch zweifache Behandlung mit Azetylbromid.

Auch von anderer Seite[17]) wurden Methoden zur Analyse der organischen Substanz des Torfes angegeben, von denen besonders der Arbeitsgang von Waksman (1928) infolge seiner Übersichtlichkeit und Einfachheit weitere Verbreitung erreicht hat. Er unterscheidet sich von dem in der Folge beschriebenen Verfahren in der Hauptsache dadurch, daß auf eine nähere Untersuchung der sog. „Lignin-Humus"- oder „Torf-Lignin"-Gruppe verzichtet wird, da Waksman die Voraussetzungen für die analytische Aufteilung dieser Gruppe noch nicht für gegeben erachtet. Wenn dieser Einwand auch insofern zweifellos richtig ist, als es heute noch nicht möglich ist, definierte Verbindungen aus der Gruppe der Humusstoffe herauszustellen, so erscheint es uns aber doch zweckmäßig, an Hand der zur Zeit geeignetsten Reagentien Azetylbromid und Alkalilauge, eine Unterteilung der „Torf-Lignin-Gruppe" durchzuführen, um so mehr, als gerade die Humifizierungsprodukte im Torf wegen ihrer großen Menge und ihrer charakteristischen kolloiden Eigenschaften besonderes Interesse beanspruchen. — Für die Untersuchung von Schlamm gibt W. Benade[18]) ebenfalls einen analytischen Trennungsgang an, in dem besonders die Zusammensetzung der organischen Anteile berücksichtigt wird.

Nachfolgend sind 8 Hauptgruppen in Form einer Übersicht zusammengestellt, die sich nach

[16]) Nach Versuchen mit O. L. Heinen, loc. cit. Fußnote 12.

[17]) S. A. Waksman, Transactions second Commission of the internat. Soc. of Soil Science Budapest Abt. A 1 (1929); Brennstoff-Chem. **11**, 27 (1930); Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **19**, 1 (1931); S. A. Waksman und K. R. Stevens, Soil Science **26**, 113 (1928); Ind. Engin. Chem. Analyt. Ed. **2**, 167 (1930); W. Grosskopf, Brennstoff-Chem. **7**, 293 (1926); S. Odén und S. Lindberg, Brennstoff-Chem. **7**, 165 (1926); J. Marcusson, Z. angew. Chem. **40**, 48 (1927); K. Hess und W. Komarewsky, Z. angew. Chem. **41**, 541 (1928); W. Komareswky, Z. angew. Chem. **42**, 336 (1929); R. Thiessen und R. C. Johnson, Ind. Engin. Chem. Analyt. Ed. **1**, 210 (1929), wörtl. Abdruck: Fuel **9**, 367 (1930); R. Oda, J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **33**, 302 B (1930); G. Stadnikoff, Kolloid-Beih. **31**, 59 (1930); G. Stadnikoff und A. Baryschewa, Brennstoff-Chem. **11**, 21 (1930); U. Springer, Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde Abt. A **42**, 303 (1936).

[18]) W. Benade, Mitt. Labor. Preuß. Geolog. Landesanstalt **19**, 3 (1933).

dem im Prinzip erläuterten Verfahren unterscheiden und quantitativ bestimmen lassen. Sie können je nach dem Untersuchungszweck und dem möglichen Zeitaufwand nach Belieben erweitert oder eingeschränkt werden. Erweitert in der Richtung, daß man innerhalb der indirekt bestimmten Stoffgruppen Nr. 3, 4 und 6 beispielsweise in Anlehnung an das Verfahren von Waksman Zucker und Stickstoffbestimmungen durchführt, um daraus den Gehalt an Eiweiß, löslichen Kohlehydraten, Hemizellulose und Zellulose zu errechnen. Einschränken dagegen läßt sich der Umfang der Untersuchung dadurch, daß man nur eine einzige Azetylbromidbehandlung durchführt, und zwar entweder die Humusstoffe im engeren Sinne (Humine + alkaliunlösliche Huminsäuren + Humussäure) oder die Humussäure allein bestimmt.

1. Mineralstoffe . . . . . direkt bestimmt
2. Benzol-Alkohol-lösliche organische Bestandteile (Extrakt-Bitumina, Extrakt-Protobitumina) . . . . . direkt bestimmt
3. In heißem Wasser lösliche organische Bestandteile (Pektine, daneben lösliche Kohlehydrate und Eiweißstoffe) . . . . . indirekt bestimmt
4. Mit verdünnter Salzsäure hydrolysierbare organische Bestandteile (Hemizellulosen, daneben Eiweißstoffe und Spuren von Zellulose) . . . . . indirekt bestimmt
5. Alkalilösliche und zugleich azetylbromidunlösliche organische Bestandteile (Humussäure) direkt bestimmt
6. Mit starker Schwefelsäure hydrolysierbare organische Bestandteile (Zellulose, daneben Eiweißstoffe, geringe Mengen von Huminsäuren und Lignin-Rotteprodukten) . . . indirekt bestimmt
7. Alkali- und zugleich azetylbromidunlösliche organische Bestandteile (Humine, daneben alkaliunlösliche Huminsäuren, Sporopollenine, Cutine, Phytomelane) . . . . . indirekt bestimmt
8. Mit „starker" Schwefelsäure nicht hydrolysierbare und zugleich azetylbromidlösliche organische Bestandteile [Lignin und ligninähnliche Verbindungen (Ligninsäure, Humoligninsäure, Hymatomelansäure)] . . . . . indirekt bestimmt

Im einzelnen verfährt man wie folgt: Man bestimmt in gesonderten Proben des zur Homogenisierung gut durchgekneteten naturfeuchten Materials den Gehalt an flüchtigen Bestandteilen durch Trocknung im Trockenschrank bei 105° C oder in einer sog. „Trockenpistole" im Hochvakuum über P_2O_5 bei 77° C (siedender Tetrachlorkohlenstoff). Wie gesonderte Untersuchungen ergeben haben, stimmen die nach beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse im allgemeinen gut überein. Fehlerhafte Abweichungen bei der Trocknung im Trockenschrank unter Luftzutritt sind nur dann zu erwarten, wenn größere Mengen wasserlöslicher Mineralstoffe vorliegen. In diesem Fall ist die Verwendung einer Trockenpistole unerläßlich.

Einen zweiten größeren Teil (ca. 2 kg) des Untersuchungsmaterials führt man durch Trocknung bei gewöhnlicher Temperatur in den lufttrockenen Zustand über und bestimmt sodann in Einzelproben des fein gemahlenen und gesiebten Torfes den Gehalt an Wasser (W) und Aschebestandteilen [A][19]). Weitere Proben kann man zur analytischen Bestimmung der einzelnen anorganischen Bestandteile und zur Stickstoffbestimmung verwenden. Dabei ist jedoch zu erwähnen, daß die Analyse der anorganischen Torfbestandteile für die meisten Untersuchungen nicht erforderlich ist und daher in Wegfall kommen kann. Der Stickstoffgehalt kann durch Multiplikation mit dem Faktor 6,25 in „Eiweiß" umgerechnet werden, wobei aber zu berücksichtigen ist, daß der so erhaltene Wert auch verschiedene, nicht zu den Proteinen gehörige Stickstoffverbindungen einschließt und deshalb sowohl qualitativ wie quantitativ nur sehr beschränkte Gültigkeit hat.

Zur Bestimmung der löslichen Bitumina extrahiert man nunmehr eine Probe von etwa 10 g (E) des lufttrockenen Materials im Soxhlet-Apparat mit Benzol-Alkohol und bestimmt das Gewicht des nach dem Eindampfen und Trocknen der erhaltenen Lösung verbleibenden Rückstandes (R) und dessen Aschegehalt in Gramm (A_1).

Für die Berechnung des Gehaltes (B) an Benzol-Alkohol-löslichen organischen Bestandteilen (Extrakt-Bitumen und Extrakt-Protobitumen) ist Einwaage, Wassergehalt, Trokkenrückstand und Aschegehalt in richtiger Weise zu berücksichtigen. Da sich gezeigt hat, daß bei der Vielheit der — insbesondere bei späteren Berechnungen — zu berücksichtigenden Faktoren äußerst leicht Rechenfehler unterlaufen können, wird in der Folge die Anleitung zur Berechnung in Form einfacher Formeln gegeben. Selbstverständlich muß die richtige Berechnung auf Grund einer sachlichen Überlegung auch ohne Benützung der Formeln zu richtigen Ergebnissen führen. Es gilt für B:

$$B = \frac{100 \cdot (R - A_1)}{E - \frac{E \cdot W}{100}} \text{ Proz. (bez. auf Trockenmasse).} \quad (1)$$

[19]) Der Wert für A wird berechnet in Prozent, bezogen auf Trockenmasse.

Der Rückstand von der Benzol-Alkohol-Extraktion wird sodann bei gewöhnlicher Temperatur vorgetrocknet, wodurch die Hauptmenge der Extraktionsflüssigkeit verschwindet. Sodann bestimmt man in einer gesonderten Probe den Gehalt an flüchtigen Bestandteilen in Prozent (W_1). Ein zweiter Teil des getrockneten Rückstandes (etwa 4 g) (R_1) wird mit 300 ccm Wasser 3 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierdurch gehen Pektinstoffe sowie geringe Mengen von wasserlöslichen Mineralstoffen, Proteinen und Kohlehydraten in Lösung. — Kommen „Mineralmoore" mit größerem Gehalt an $FeSO_4$ zur Untersuchung, so ist es vorteilhaft, der Analyse eine Extraktion des naturfeuchten Torfes mit kaltem Wasser vorauszuschicken, um eine Oxydation und Hydrolyse bei der Heißwasserbehandlung zu vermeiden.

Man filtriert durch einen Glasfiltertiegel 1 G, Porenweite 3, wäscht kurz mit heißem Wasser aus und bestimmt das Trockengewicht (R_2) des verbliebenen Rückstandes. Im Filtrat bestimmt man durch Eindampfen und Glühen den Gehalt an Mineralstoffen (A_2) [20]).

Der Berechnung legt man den Wert für die auf Trockenmasse des ursprünglichen Moores umgerechnete Einwaage in Gramm (M) zugrunde. Der gleiche Wert M ist auch bei allen folgenden Berechnungen zu verwenden. Er ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$M = \frac{100 \cdot R_1 - W_1 \cdot R_1}{100 - \left(B + \frac{100 \cdot A_1}{E - \frac{E \cdot W}{100}}\right)} \text{ g.} \qquad (2)$$

Es folgt für den Gehalt (P) an in heißem Wasser löslichen organischen Bestandteilen (Pektine usw.):

$$P = \frac{100 \cdot [R_1 - (R_2 + A_2)] - R_1 \cdot W_1}{M} \text{ Proz.} \qquad (3)$$

(bezogen auf Trockenmasse).

Im Anschluß hieran kocht man den getrockneten Rückstand R_2 3 Stunden lang mit 300 ccm 2proz. Salzsäure am Rückflußkühler, wodurch Hemizellulosen sowie Mineral- und Eiweißstoffe und geringe Anteile der vorhandenen Zellulose in Lösung gehen. Man filtriert, wäscht mit heißem Wasser säurefrei und bestimmt das Gewicht des verbliebenen Rückstandes (R_3). Ein Teil desselben (etwa 0,6 g) wird sodann zur Bestimmung des Aschegehaltes (A_3) [21]) verwendet.

[20]) Der Wert für A_2 wird berechnet in Gramm, bezogen auf die Gesamtmenge des Filtrates.

[21]) Der Wert für A_3 wird berechnet in Gramm, bezogen auf die Gesamtmenge R_2 des Rückstandes.

Man berechnet den Gehalt (h) an mit verdünnter HCl hydrolysierbaren organischen Bestandteilen in dem von der Heißwasserbehandlung verbliebenen Rückstand (Hemizellulosen usw.) nach der Gleichung:

$$h = 100 \cdot \left(\frac{R_2 - R_3 + A_2 + A_3}{M} + \frac{A_r}{E - \frac{E \cdot W}{100}}\right) - A\,\% \qquad (4)$$

(bezogen auf Trockenmasse).

Im Rückstand von der vorhergehenden Behandlung wird schließlich eine Hydrolyse der schwer hydrolysierbaren Bestandteile vorgenommen. Hierbei geht Zellulose sowie der größte Teil der noch im Rückstand enthaltenen Proteine in Lösung. Ferner ist damit zu rechnen, daß in geringer Menge auch Huminsäuren sowie kleine Anteile der analytisch schwer faßbaren sog. primären Rotteprodukte des Lignins (Ligninsäure, Humoligninsäure) gelöst werden können. Es ist also nicht möglich, aus dem bei der Hydrolyse eintretenden Gewichtsverlust direkt auf den Gehalt an Zellulose zu schließen, da man so meist zu hohe Werte erhalten würde. Vielmehr ist es erforderlich, zur Ermittlung des Zellulosegehaltes in dem erhaltenen Hydrolysat den Gehalt an reduzierenden Zuckern (Glykose) zu bestimmen und durch Multiplikation mit dem Faktor 0,9 den Zellulosegehalt zu errechnen. Die Zuckerbestimmung erfolgt am besten mittels Fehling'scher Lösung nach dem Verfahren von Allihn und Meissl oder nach Bertrand und Kjeldahl [22]). Eine Beeinträchtigung der Ergebnisse durch gleichzeitig anwesende Eiweißabbauprodukte sowie durch gelöste Humusstoffe ist im allgemeinen nicht zu erwarten. Bestehen in dieser Hinsicht trotzdem Bedenken oder sind die erhaltenen Lösungen zu stark gefärbt, so läßt sich eine Klärung in üblicher Weise durch Bleiessig vornehmen.

Um eine vollständige Hydrolyse der gelösten Zellulose zu erreichen, ist es zweckmäßig, 80 gew.-proz. H_2SO_4 anzuwenden, da bei niedereren Konzentrationen Zellulose zwar ebenfalls in Lösung gebracht werden kann, aber nicht vollständig in Glykose (theoretischer Wert = 111,1 Proz.) übergeführt wird. Nach Kiesel [23]) genügt bei dieser Konzentration schon eine kurze Behandlung von $2^1/_2$ Stunden, wobei eine Zersetzung der Zellulose

[22]) Vgl. J. Grossfeld, Kohlenhydrate. Handbuch der Lebensmittelchemie von A. Bömer, A. Juckenack und J. Tillmans, 2. Bd., 2. Teil, S. 860 (Berlin 1935); J. Kjeldahl, Z. analyt. Chem. **35**, 344 (1896); G. Bertrand, Bull. Soc. Chim. Paris **35**, 1285 (1906); Bull. des Sciences Pharmacol. **14**, 7 (1907).

[23]) A. Kiesel und N. Semiganowsky, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 333 (1927).

unter Bildung „huminsäureähnlicher" Verbindungen noch nicht zu erwarten ist. Selbst bei Anwendung von 90proz. Schwefelsäure wurden unter den gewählten Bedingungen noch 99,3 Proz. der Theorie gefunden.

Die Menge der etwa in Lösung gegangenen Lignin- und Huminsäure-Anteile ergibt sich annäherungsweise aus der Differenz zwischen dem bei der Schwefelsäurebehandlung eintretenden Gewichtsverlust und den für Zellulose und Eiweiß ($N \cdot 6{,}25$) gefundenen Werten. Bei genauen Analysen läßt sich dieser Wert in der Weise als Korrekturfaktor verwerten, daß man ihn zu dem an späterer Stelle für den Ligningehalt errechneten Wert hinzuaddiert.

In der Mehrzahl der Fälle wird es jedoch nicht erforderlich sein, das Hydrolysat in der beschriebenen Weise zur Bestimmung von Zucker, Stickstoff und Lignin (aus der Differenz) zu verwenden. Man kann sich dann damit begnügen, die Gesamtfraktion der mit „starker" Schwefelsäure hydrolysierbaren und der nicht hydrolysierbaren Bestandteile festzustellen. In diesem Fall kann in Anlehnung an die bei der Ligninbestimmung gebräuchlichen Arbeitsbedingungen 72prozentige H_2SO_4 Verwendung finden, die bei $2^1/_2$stündiger Einwirkungsdauer und entsprechender Nachbehandlung die vorhandene Zellulose ebenfalls restlos aufzulösen vermag.

Man verfährt in der Weise, daß man den Rest (E_1) des Rückstandes R_3 mit 20 ccm einer 72- oder 80-gew.-proz. Schwefelsäure unter wiederholtem Umrühren $2^1/_2$ Stunden bei 20—25° C digeriert. Hierauf verdünnt man mit 300 ccm Wasser und kocht 5 Stunden lang am Rückflußkühler. Man filtriert durch einen Glasfiltertiegel, wäscht mit heißem Wasser gründlich aus, trocknet bis zum konstanten Gewicht (R_4) und bestimmt schließlich den Aschegehalt (A_4) [24]) des Rückstandes.

Das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat kann gegebenenfalls — wie oben erwähnt — zur Zucker- und Eiweißbestimmung verwendet werden.

Man berechnet den Gehalt (Z) an mit „starker" H_2SO_4 hydrolysierbaren organischen Bestandteilen in dem von der Salzsäure-Hydrolyse verbliebenen Rückstand (Zellulose usw.) nach der Gleichung:

$$Z = \frac{100 \cdot R_3 \cdot \left(E_1 - R_4 - \frac{A_3 \cdot E_1}{R_3} + A_4\right)}{M \cdot E_1} \text{ Proz.} \quad (5)$$

(bezogen auf Trockenmasse).

[24]) Der Wert für A_4 wird berechnet in Gramm, bezogen auf die Gesamtmenge R_4 des Rückstandes.

Als Abschluß der Torfanalyse wird endlich in zwei gesonderten Proben des lufttrockenen Untersuchungsmaterials der Gehalt an Humussäure und Humusstoffen im engeren Sinn bestimmt. Es geschieht dies in der Weise, daß man einmal den durch schonende Alkaliextraktion erhaltenen Extrakt und anderseits die Torfprobe direkt mit Azetylbromid behandelt[25]) und die dabei verbleibenden Rückstände bestimmt. Durch Subtraktion beider Werte erhält man den Gehalt an Huminen [einschließlich alkaliunlöslicher Huminsäuren nach W. Fuchs[26])]. Fernerhin ergibt sich der Gehalt der Torfprobe an Lignin und ligninähnlichen Verbindungen, wenn man den für Humusstoffe im engeren Sinn erhaltenen Wert von der Gesamtmenge der bei der Behandlung mit „starker" Schwefelsäure ungelöst verbliebenen Stoffe abzieht. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß dieser Wert etwas zu niedrig ausfallen kann, wenn bei der Schwefelsäurebehandlung Huminsäure- oder Ligninanteile in Lösung gegangen sind. Es läßt sich ohne Schwierigkeit aus der Färbung des Schwefelsäurehydrolysates ersehen, ob mit einem solchen Fehler zu rechnen ist, und zwar bedingen Huminsäuren und Rotteprodukte des Lignins stets eine dunklere, gelbbraune Färbung. Doch können geringe Spuren derartiger Stoffe, die stets vorhanden sind und die dem Filtrat nur eine helle, weingelbe Färbung erteilen, im allgemeinen außer acht gelassen werden. Wie bereits oben angedeutet, läßt sich gegebenenfalls die Korrektur für den Ligningehalt in der Weise vornehmen, daß man zu dem gefundenen Wert noch den oben errechneten Gehalt an gelösten Lignin- und Huminsäure-Anteilen hinzuaddiert.

Im Sinne des zugrundeliegenden Prinzips der Weiterverarbeitung des jeweils erhaltenen Rückstandes wäre es naheliegend gewesen, die Azetylbromidbehandlung direkt an die Behandlung mit 2proz. Salzsäure oder „starker" Schwefelsäure anzuschließen. Dies kommt aber deshalb nicht in Frage, weil in beiden Fällen durch die vorhergehende Säurebehandlung eine Verminderung der Azetylbromidlöslichkeit einzutreten pflegt. So ließ sich zeigen[27]), daß durch vorhergehende Behandlung mit 2proz. HCl eine Erhöhung des Gehaltes an azetylbromidunlöslichen Stoffen von

[25]) Über die Methodik der Azetylbromidbehandlung und der dabei stattfindenden Vorgänge liegen aufschlußreiche Untersuchungen von U. Springer (loc. cit. Fußnote 2) vor, auf die hier verwiesen werden muß.

[26]) W. Fuchs, loc. cit. Fußnote 4.

[27]) Nach Versuchen mit F. Geis, zit. bei S. W. Souci, loc. cit. Fußnote 1 (daselbst S. 176).

40,6 auf 50,4 Proz. bei Dachauer Moor, und von 34,8 auf 47,4 Proz. bei Aiblinger Moor eintrat (entsprechend +24,1 Proz. bzw. +36,2 Proz. des „Sollwertes"). Bei Vorbehandlung mit 80proz. H_2SO_4 ist die Erhöhung meist noch stärker. Sie betrug beispielsweise bei Verwendung von Dachauer, Aiblinger, Arzberger und Kissinger Moor +24,5 bis +50,8 Proz. des „Sollwertes".

Zur Bestimmung der alkalilöslichen Humussäure behandelt man zunächst 1,0 bis 1,5 g (E_2) des lufttrockenen Untersuchungsmaterials in der Kälte unter ständigem maschinellem Rühren etwa 6 Stunden lang mit 2proz. Salzsäure, filtriert durch einen Glas- oder Porzellanfiltertiegel und wäscht mit kaltem Wasser aus. Bei aschearmen Mooren kann die beschriebene Salzsäurebehandlung unterbleiben. Man verbringt den Inhalt des Tiegels oder — wenn auf die Salzsäurebehandlung verzichtet wird — eine entsprechende Menge (E_2) des ursprünglichen lufttrockenen Untersuchungsmaterials direkt in ein Schüttelgefäß oder Becherglas von 150 ccm Fassungsvermögen, versetzt in der Kälte mit 80—100 ccm 0,5proz. NaOH und schüttelt oder rührt maschinell 1—2 Stunden lang. Die erhaltene Lösung wird durch Zentrifugieren abgetrennt und in einem Sammelgefäß unverzüglich mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Hierdurch wird die störende Wirkung der Hydroxylionen auf Huminsäure jeweils sofort aufgehoben. Der verbliebene Rückstand wird in gleicher Weise wiederholt mit NaOH behandelt, bis die erhaltene Extraktlösung nur mehr schwach gelb gefärbt ist. Dabei ist es zweckmäßig, bei den späteren Ansätzen die Extraktionsdauer auf 8—12 Stunden auszudehnen, um eine bessere Ausbeute zu erzielen.

An Stelle der beschriebenen Extraktionsweise ist es bisweilen auch gebräuchlich, eine nur einmalige oder zweimalige NaOH-Behandlung unter genau festgelegten schärferen Bedingungen durchzuführen. Man erhält dabei zwar untereinander vergleichbare Werte, doch ist ein Rückschluß auf den tatsächlichen Gehalt an Humussäure in der Torfprobe nicht möglich, da sich nicht übersehen läßt, welcher Anteil derselben überhaupt gelöst wurde und in welchem Ausmaß eine Zerstörung der Humussäure und eine Veränderung der Azetylbromidlöslichkeit unter dem Einfluß der Lauge stattgefunden hat. Verzichtet man — wie es aus Gründen der Arbeitsersparnis teilweise gebräuchlich ist — bei der weiteren Untersuchung des Alkaliextraktes noch dazu auf eine Azetylbromidbehandlung und ermittelt den Gesamtextrakt nur durch Ausfällung und Wägung, so kommt als weiterer Fehler hinzu, daß eine ganze Reihe verschiedenartiger Pflanzenstoffe mitbestimmt wird, welche bei der Alkalibehandlung in Lösung gegangen sind. Aus diesen Gründen ist es auch nicht berechtigt, die so erhaltenen Werte als „Huminsäure" zu bezeichnen, da sich heute tatsächlich noch nicht feststellen läßt, ob die verschiedenen beschriebenen Fehler sich gegenseitig in der Weise ergänzen bzw. aufheben, daß das erhaltene Ergebnis eben dem Gehalt an Huminsäure (nach der Definition) entspricht. Die gravimetrische Bestimmung durch Alkaliextraktion, Ausfällung und Wägung des Extraktes gibt also bestenfalls Werte für die Alkalilöslichkeit unter konventionsmäßig genau festgelegten Bedingungen.

Es sei hier erwähnt, daß sich auch gegen das vorgeschlagene Verfahren der erschöpfenden Alkaliextraktion (zwecks nachheriger Azetylbromidbehandlung) Einwände erheben lassen: Zunächst erscheint eine mehrfach wiederholte Behandlung sehr umständlich und zeitraubend. Es läßt sich dies jedoch dadurch ausgleichen, daß man die Alkaliextraktion nicht erst im Anschluß an die Schwefelsäurebehandlung, sondern bereits gleichzeitig mit den anderen analytischen Gruppenbestimmungen ansetzt, da hierzu ja ohnehin gesonderte Untersuchungsproben verwendet werden müssen. Ein besonderer Arbeitsaufwand ist im übrigen für die Extraktionsbehandlung selbst nicht erforderlich. Ein zweiter Punkt ist der, daß auch bei dem angegebenen Verfahren eine schädliche Alkalieinwirkung stattfinden kann. Diese Möglichkeit ist jedoch dadurch auf ein Mindestmaß beschränkt, daß gerade bei den ersten Extraktionen verhältnismäßig große Extraktmengen in Lösung gehen und durch ihre Säurewirkung eine Pufferung und Abschwächung der Alkalität bedingen. Bei den weiteren Behandlungen ist zwar an sich eine stärkere Wirkung von Hydroxylionen möglich, doch kann sich diese nicht mehr in vollem Maß auswirken, da bereits die Hauptmenge der Humussäure aus dem Extraktionsgut entfernt ist. — Eine letzte Schwierigkeit besteht schließlich darin, daß in manchen Fällen der Endpunkt der Extraktion nicht ganz leicht zu erkennen ist, da bei manchen Torfen die zum Schluß gewonnenen Lösungen nur eine verhältnismäßig geringe Abnahme ihrer Farbtiefe zeigen. In diesen Fällen läßt sich jedoch die abweichende chemische Zusammensetzung der in den letzten Ansätzen extrahierten Stoffe im allgemeinen an einer kolloiden Trübung (Tyndall-Phänomen) erkennen. Zur Prüfung auf Vollständigkeit der Extraktion kann man als Ab-

schluß probeweise nochmals mit 10proz. Natronlauge behandeln, wobei keine neuerliche Vertiefung der Farbe des Extraktes eintreten darf. Der mit 10proz. Natronlauge hergestellte Probeextrakt wird jedoch für die weitere Untersuchung nicht verwendet.

Angesichts der vorstehend erörterten Nachteile der Alkaliextraktion war es wünschenswert, nach Verfahren zu suchen, die eine raschere und nach Möglichkeit schonendere (d. h. die Azetylbromidlöslichkeit nicht beeinflussende) Extraktion der Humussäure aus Torf gestatten. Hierfür bieten sich aber auf Grund unserer heutigen Kenntnisse noch keine befriedigenden Möglichkeiten. Insbesondere scheidet die an sich naheliegende Anwendung von Natriumfluorid und anderen Alkalisalzen sowie von Dioxan aus den auf S. 92 erwähnten Gründen vorerst aus.

Zur weiteren Verarbeitung versetzt man nunmehr die vereinigten, bereits schwach sauer reagierenden Extrakte nochmals mit einer zur Ausflockung und Sedimentierung der gelösten Extraktbestandteile ausreichenden Menge HCl, läßt absitzen, filtriert durch einen gewogenen Glasfiltertiegel 1 G, Porenweite 3 (unter schwachem Saugen), wäscht mit 0,01proz. HCl aus und entfernt durch Vertrocknung den größten Teil der Feuchtigkeit.

Eine zu weit gehende Trocknung, die zur Entfernung größerer Feuchtigkeitsmengen führen würde, als es einem lufttrockenen Material entspricht, würde sich unter Umständen ungünstig auswirken. Hierdurch wird nämlich die Bildung von freier Essigsäure und freiem Bromwasserstoff durch Hydrolyse des Azetylbromids hintangehalten, die jedoch anscheinend in bestimmter Menge erforderlich sind, um den azetolytischen Zerfall der nicht humifizierten Stoffe einzuleiten.

Die Fällung wird hierauf in einer Achatschale fein zerrieben, in ein Azetylierungskölbchen (nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches, 6. Ausg.) oder ein Zentrifugenglas von 50 ccm Fassungsvermögen mit aufgeschliffenem Steigrohr neu eingewogen und 4 Tage lang bei 45° C mit 20 ccm Azetylbromid unter gelegentlichem Umrühren digeriert. Die durch das Umfüllen und Pulverisieren eintretenden Verluste werden ermittelt und gesondert in Rechnung gesetzt.

Das zur Extraktion verwendete Azetylbromid kann nach einem in Gemeinschaft mit H. Hauß und K. Weiss ausgearbeiteten Verfahren aus Eisessig, Brom und Phosphor larboratoriumsmäßig hergestellt werden.

Verwendet man als Wärmequelle bei der Azetylbromidbehandlung einen Wasserthermostaten, so ist besonders darauf zu achten, daß kein Kondenswasser durch den Glasschliff in das Innere des Kölbchens dringt, was leicht durch Bestreichen mit Vaseline erreicht werden kann.

Besondere Sorgfalt erfordert schließlich das Filtrieren und Auswaschen des Rückstandes. Man verwendet Berliner Porzellanfiltertiegel A_2, wobei zur Vermeidung einer Verstopfung der Poren nur schwach (bei geöffnetem Außenhahn der Saugpumpe) abzusaugen ist. In manchen, allerdings nur vereinzelten Fällen kann es vorkommen, daß trotzdem eine Verstopfung der Poren eintritt und hierdurch die Filtration unmöglich wird. Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn man die Trennung des Reaktionsgemisches an der Zentrifuge vornimmt. Die über dem Sediment stehende Flüssigkeit kann dann abgegossen und durch einen Filtertiegel filtriert werden. Man wäscht schließlich aufeinanderfolgend mit 1—2 ccm Azetylbromid, einigen Kubikzentimetern Eisessig, einigen Kubikzentimetern Äther und 300–400 ccm heißem Wasser aus. Sofern — wie es in seltenen Fällen vorkommen kann — das durchgehende Filtrat beim Auswaschen mit Eisessig gelbe Farbe annimmt, ist es zweckmäßig, nicht mehr als etwa 1 ccm Eisessig zu verwenden. Das sorgfältige Auswaschen ist deshalb erforderlich, weil erfahrungsgemäß Bromwasserstoff und Essigsäure durch Adsorption häufig sehr zäh festgehalten werden. Nach Beendigung des Auswaschens darf das durchtropfende Waschwasser mit $AgNO_3$ keine Fällung mehr ergeben.

Der nach der Azetylbromidbehandlung erhaltene unlösliche Rückstand wird bis zum konstanten Gewicht (R_5) [28]) getrocknet und schließlich zur Bestimmung des Aschegehaltes (A_5) [28]) verwendet.

Für die Berechnung ist zu berücksichtigen, daß mit der Azetylbromidbehandlung stets eine Bromaufnahme des Rückstandes verbunden ist. Da die Hauptmenge des Broms bei der Veraschung flüchtig ist und hierdurch Fehler entstehen können, ergibt sich die Notwendigkeit, den Gehalt an flüchtigem Brom zu berücksichtigen. Dieser Gehalt schwankt nach eigenen Versuchen zwischen 4,8 und 9,4 Proz. und beträgt im Durchschnitt 7,0 Proz. U. Springer findet dagegen etwas geringere Werte und nimmt einen durchschnittlichen Gehalt von 5 Proz. Brom an. — Um Unsicherheiten zu vermeiden, kann es für besonders genaue Analysen angezeigt erscheinen,

[28]) R_5 und A_5 stellen die erhaltenen Gewichtsmengen in Gramm, unter Einrechnung der beim Pulverisieren und Neueinwiegen entstandenen Verluste dar.

den Gehalt an flüchtigem Brom im Rückstand gesondert zu ermitteln und in die Rechnung einzusetzen. In der Mehrzahl der Fälle dürfte es jedoch genügen, der Berechnung einen durchschnittlichen Bromgehalt von 7,0 Proz. zugrunde zu legen. Man erhält in diesem Falle den Gehalt (H) an alkalilöslichen und zugleich azetylbromidunlöslichen organischen Bestandteilen (Humussäure) nach der Gleichung:

$$H = \frac{(R_5 - A_5) \cdot 93}{E_2 - \frac{E_2 \cdot W}{100}} \text{ Proz. (bez. auf Trockenmasse).} \quad (6)$$

Zur Bestimmung der Humusstoffe im engeren Sinn wird eine gesonderte Probe des lufttrockenen Torfes direkt der Azetylbromidbehandlung unterworfen. Bei aschereichen Torfen ist es jedoch zweckmäßig, eine Salzsäurebehandlung vorauszuschicken, um möglicherweise vorhandene Erdalkalihumate und -karbonate zu zersetzen. Dies ist erforderlich, um eine unerwünschte Reaktion dieser Verbindungen mit den bei der Azetylbromidbehandlung entstehenden freien Säuren zu verhindern. Man digeriert zu diesem Zweck 0,15—0,25 g (E_3) des Untersuchungsmaterials etwa 6 Stunden lang unter ständigem maschinellem Rühren in der Kälte mit 100 ccm 2proz. HCl, filtriert durch einen Berliner Porzellanfiltertiegel A_2, wäscht mit kaltem Wasser aus und entfernt sodann durch Vortrocknung bei gewöhnlicher Temperatur den größten Teil des Wassers. Den erhaltenen Rückstand oder bei aschearmen Mooren die gleiche Menge (E_3) des lufttrockenen Torfes verbringt man sodann in ein Glasschliffgefäß und behandelt, wie oben beschrieben, vier Tage lang mit Azetylbromid. Die beim Umfüllen eintretenden Verluste werden gesondert ermittelt und in Rechnung gestellt.

Bei dieser Behandlung gehen Lignin und ligninähnliche Verbindungen, Zellulose, Eiweißstoffe und leicht hydrolysierbare Torfbestandteile in Lösung, während Humussäure und Humine (einschließlich der sog. alkaliunlöslichen Huminsäuren) ungelöst zurückbleiben. Auch Kutikularstoffe, wie Sporopollenine, Cutine u. dgl. können in geringer Menge im Rückstand verbleiben, ohne daß hierdurch die erhaltenen Werte in nennenswerter Weise beeinflußt werden. Man ermittelt das Gewicht (R_6) des verbleibenden Rückstandes und dessen Aschegehalt (A_6) [29]).

Unter Zugrundelegung eines Bromgehaltes von 7 Proz. errechnet sich der Gehalt (H_1) an Alkali- und zugleich azetylbromidunlöslichen organischen Bestandteilen (Humine usw.) nach der Gleichung:

$$H_1 = \frac{(R_6 - A_6) \cdot 93}{E_3 - \frac{E_3 \cdot W}{100}} - H\,\% \text{ (bez. auf Trockenmasse).} \quad (7)$$

Subtrahiert man ferner, entsprechend der nachfolgenden Gleichung den für Humusstoffe im engeren Sinn gefundenen Wert ($H_1 + H$) von der Gesamtmenge der bei der Behandlung mit „starker" H_2SO_4 ungelöst verbliebenen Stoffe, so ergibt sich der Gehalt (L) der Torfprobe an Lignin und ligninähnlichen Verbindungen:

$$L = \frac{100 \cdot R_3 \cdot (R_4 - A_4)}{E_1 \cdot M} - (H + H_1) \text{ Proz.} \quad (8)$$

(bezogen auf Trockenmasse)

Diese Berechnungsweise setzt voraus, daß Huminsäure- und Ligninanteile nicht in nennenswerter Menge in das Schwefelsäurehydrolysat übergegangen sind. Sollte dies trotzdem der Fall sein, so erhält man den annähernd richtigen Wert für Lignin, indem man zu dem nach der obigen Gleichung gefundenen Wert den nach S. 95 ermittelten Gehalt an gelösten Lignin- und Huminsäureanteilen hinzuaddiert.

Eine überschlagsmäßige Kontrolle der Analyse ist bei aschearmen Torfen in der Weise durchführbar, daß man die für die einzelnen Stoffgruppen ermittelten Werte addiert. Die dabei erhaltene Summe soll annäherungsweise 100 betragen, entsprechend der Gleichung:

$$A + B + P + h + H + H_1 + Z + L = \sim 100. \quad (9)$$

Bei mineralreichen Torfen ist die Übereinstimmung im allgemeinen geringer, weil bei der Aschebestimmung im Ausgangsmaterial sowie bei den einzelnen Untersuchungsverfahren unübersehbare und unvermeidliche Veränderungen der anorganischen Stoffe eintreten, die sich nach Ausmaß und Richtung verschiedenartig auswirken können. Dazu kommt, daß bei tonreichen Materialien eine bestimmte Menge sog. „Konstitutionswasser", das bei der Trocknung im Trockenschrank bei 105° C oder in der „Trockenpistole" bei 77° C nicht flüchtig ist, einen höheren Gehalt an organischen Bestandteilen vorzutäuschen vermag.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Ergebnisse vorliegender Arbeit lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Durch Verwendung von alkalisch oder neutral reagierenden Alkalisalzen oder von geringen Mengen Alkalihydroxyd läßt sich eine Peptisation der Humussäure bewirken, ohne daß

[29]) Der Wert für A_6 wird berechnet in Gramm, bezogen auf die Gesamtmenge R_6 des Rückstandes.

die dabei entstehende Lösung alkalische Reaktion annimmt. Das Verfahren ist geeignet zur Extraktion von Humussäure aus Torf, wobei in manchen Fällen eine Vorbehandlung des Untersuchungsmaterials mit Kalziumazetat und eine fortlaufende Einstellung eines p_H-Wertes zwischen 6 und 7 angebracht ist. Der Gehalt der erhaltenen Präparate an azetylbromidunlöslichen Stoffen beträgt nur in seltenen Fällen mehr als 80 Proz.

2. Für die quantitative Bestimmung der Humussäure in Torfproben ist die Extraktion mit Natriumfluorid und anderen Alkalisalzen sowie mit Dioxan nicht geeignet, da die Werte außer von dem Humussäuregehalt auch noch von anderen unbekannten Einflüssen abhängig sind.

3. Zur analytischen Untersuchung des Torfes wird ein Trennungsgang angegeben, der auf einer unter wechselnden Bedingungen mehrfach wiederholten Hydrolyse der organischen Bestandteile und einer zweifachen Azetylbromidbehandlung, mit und ohne vorhergehende erschöpfende Alkaliextraktion, beruht. Er ermöglicht eine Einteilung in folgende acht Stoffgruppen: 1. Mineralstoffe, 2. Bitumina, 3. Pektine, 4. Hemizellulosen, 5. Zellulose, 6. Humussäure, 7. Humine, 8. Lignin. Neben den genannten Hauptbestandteilen können auch andere Stoffe in den verschiedenen Gruppen enthalten sein, die im einzelnen ebenfalls benannt sind.

4. Für die Berechnung der erhaltenen Ergebnisse wird eine Anleitung in Form mathematischer Gleichungen gegeben. Die Richtigkeit der Analyse läßt sich bei mineralarmen Torfen rechnerisch nachprüfen.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Eigenschaften und Funktionen natürlicher und künstlicher Membranen.

Sammelreferat über die allgemeine Diskussion zu diesem Thema der Faraday Society (London, April 1937). (Eingegangen am 14. Oktober 1937.)

Von Erich Hoffmann (Wien).

Die Frage, ob das Plasma der Zellen von einer Haut umgeben ist, welche die Masse der Plasmaschicht gegen die Vakuole und die Zellwand abgrenzt, kann auch heute noch nicht als endgültig gelöst betrachtet werden. W. Stiles stellte in seiner Arbeit (2) sämtliche Tatsachen zusammen, die für bzw. gegen die Annahme einer eigenen Plasmahaut sprechen.

Alle Pflanzenzellen haben im großen und ganzen dieselbe Struktur. Die Zelle besteht aus einer Schicht lebender Substanz, dem Protoplasma. In ihm eingebettet liegt die Vakuole, die aus einer Lösung kristallinischer Substanzen wie Säuren, Salzen und Zuckern besteht. Das Protoplasma ist von einer Zellwand, welche hauptsächlich aus Zellulose besteht, umgeben. Plasma-Membranen (P.M.) trennen das Protoplasma (P.) von der Zellwand und der Vakuole. Mikroskopisch kann man diese Membranen nicht unterscheiden. Für ihr Vorhandensein sprechen folgende Versuche: Nacktes P. mischt sich nicht mit Wasser. Diese Unmischbarkeit kann aber auch eine Folge der Unlöslichkeit des Dispersionsmittels des P. in Wasser sein. Heilbrunn schließt aus Viskositätsmessungen, daß das P. ein Suspendoid sei. Die Richtigkeit dieser Annahme vorausgesetzt, würde man auf eine P.M. schließen können. Lepeschkin folgert jedoch aus seinen Untersuchungen, daß das P. kein Hydrosol ist und daß das Dispersionsmedium aus einer Verbindung von Wasser, Proteinen und Fettsubstanzen besteht. Nimmt man diese Zusammensetzung als richtig an, so ist die Annahme einer P.M. überflüssig. Beobachtungen mit dem Ultramikroskop und Experimente mit der Mikrodissektionsnadel lassen auf eine P. M. schließen. Sticht man mit so einer Nadel in die Zelle hinein, so ist nach Seifriz zu beobachten, daß die äußeren Schichten viskoser und elastischer sind als die inneren. Führt man mit einer Mikropipette Farbstoff in den Körper des P. ein, so ist oft zu beobachten, daß sich der Farbstoff im P. ausbreitet, aber nicht aus ihm hinausdiffundiert, welche Tatsache für das Vorhandensein einer P.M. spricht. Einen Beweis für eine P.M. suchte man in der Tatsache der Plasmolyse zu erblicken. Doch wurden die Plasmolyseversuche mit Pflanzenzellen gemacht, die eine Vakuole enthielten. Die Plasmolyse kann in diesen Fällen mit der Annahme erklärt werden, daß die Zellwand für Wasser und Lösungen vollständig durchlässig ist, während der Protoplasmaschicht als Ganzes die Rolle einer semipermeablen Wand zukommt. Der Vorgang der Diffusion von Elektrolyten in die Zelle kann auch durch die Annahme einer P. M. gedeutet werden. Kationen und Anionen treten mit verschiedener Geschwindigkeit und in verschiedener Menge ein. Gleichgewicht ist bei ungleichen Konzentrationen innerhalb und außerhalb der Zelle erreicht. Solch ein Verhalten läßt auf ein Donnan-Gleichgewicht und in weiterer Folge auf eine P.M. schließen, da ja die Zellwandmembran für die gelösten Stoffe durchlässig ist. Doch ist zu beachten, daß die näheren Umstände des Donnan-Gleichgewichts nicht erfüllt sind. So ist z. B. für KCl als diffundierendem Elektrolyten das Produkt

$$[K^+]\,[Cl']$$

innerhalb der Zelle größer als außerhalb und nicht, wie es bei einem wahren Gleichgewicht sein sollte, auf beiden Seiten gleich. Allerdings ist zuzugeben, daß man die Ionenkonzentration schwer bestimmen kann. Zusammenfassend kann man sagen, daß die Tatsachen als Ganzes für eine P.M. sprechen. Man

kommt daher zu folgender Vorstellung des Aufbaues einer Pflanzenzelle: Die Zelle besteht aus einer Zellwand, aus den Plasmaschichten und den Plasma-Membranen, welche die Grenzschicht des Plasmas bilden. Die Zellwand dient dazu, den Pflanzen die nötige Steifigkeit zu geben. Sie ist in der Regel für Wasser und gelöste Substanzen vollständig durchlässig. Das P. als Ganzes regelt vielleicht den Durchgang von gelösten Substanzen in die zentrale Vakuole, doch sprechen die Tatsachen sehr zugunsten der Annahme, daß obengenannte Funktionen von den Grenzschichten des P., der P.M. ausgeübt werden.

Über die Protoplasmaoberfläche einiger Pflanzenzellen sprach W. J. V. Osterhout (12).

Das P. mancher Wasserpflanzen (Valonia, Halycystis) bildet eine dünne Schicht, die aus einer inneren nicht-wässerigen Oberfläche, einer wässerigen Schicht und einer äußeren nicht-wässerigen Schicht, die durch eine Zellulosehaut geschützt ist, gebildet wird. Das P. umschließt eine große Vakuole, die mit einem wässerigen Saft gefüllt ist. Die Oberfläche des P., die mit dem Zellsaft im Kontakt ist, verhält sich wie eine ölige Flüssigkeit und hat eine niedrige Dielektrizitätskonstante. Letzeres wird durch seine Unmischbarkeit mit Wasser nahegelegt. Der hohe Widerstand der Schicht (250000 Ohm auf 1 cm² in Nitella) zeigt, daß die darin gelösten Substanzen nur wenig dissoziiert sein können und daß sie für Ionen undurchlässig ist. Dies wird auch durch Messungen von Potentialdifferenzen gezeigt. Z. B. findet man eine P.D. von 54 Millivolt zwischen einer Stelle, die mit 0,001 M KCl und einer solchen, die mit 0,01 M KCl in Kontakt ist. Dies zeigt, daß sich die Oberfläche sehr von Wasser unterscheidet. Mit organischen Flüssigkeiten von niedriger D.C., z. B. Guaiakol, kann man Ketten aufbauen, die eine ähnliche P.D. erzeugen. Was die Permeabilität der Protoplasmaoberfläche anlangt, so ist sie der des Guaiakols ähnlich. Die Oberfläche in Valoniazellen scheint sauerer Natur zu sein und ist nicht homogen. Manche Substanzen können aus der Oberfläche entfernt werden, ohne daß Zersetzung eintritt. Die Abspaltung dieser Stoffe verändert die Eigenschaft der Oberfläche, doch kehrt das normale Verhalten wieder, wenn die Substanzen zurückgebracht werden. Z. B. verliert Nitella ihre Erregbarkeit, wenn die Pflanzen 2—3 Tage im destillierten Wasser gehalten werden. Das Wasser enthält dann Substanzen, die, wenn sie gesammelt und auf die Oberfläche der Zelle gebracht werden, der Zelle ihre normalen Eigenschaften wieder zurückgeben.

Über das Verhalten der Zellmembranen gegenüber dem elektrischen Strom sprach L. R. Blinks (11). Als Material verwendete er sehr große Pflanzenzellen mit dünnen Protoplasmaschichten, einige 10 Mikron dick, aber von großer Oberfläche, einige cm², die eine Vakuole von 0,1—25 cm³ umgeben. Die Zellen sind entweder lang und zylindrisch (Nitella) oder kugelförmig (Valonia und Halycistis). In ersteren verwendet man zwei äußere Kontakte als elektrische Leiter. In letzterer können zwei feine Glasröhren durch die Protoplasmaschicht eingeführt werden. Der Widerstand des Protoplasmas von Nitella wurde zu 100000—700000 Ohm/cm² gefunden. Für Valonia ergab sich ein Widerstand von 5000 bis 10000 Ohm/cm². Im Augenblick des Anlegens einer elektromotorischen Kraft gehen viel größere Ströme durch die Zelle, als nach der Erreichung des stationären Zustandes. In der Zelle bildet sich eine der angelegten entgegengesetzt gerichtete elektromotorische Kraft aus, die eine Abnahme des durchgehenden Stromes bedingt. Bei Ausschaltung des Stromes erzeugt diese Potentialdifferenz einen Strom in entgegengesetzter Richtung. Diese gegenelektromotorische Kraft ist für den gemessenen hohen Widerstand der Zelle verantwortlich. Der größere Strom am Anfang und das Auftreten der gegenelektromotorischen Kraft stellen einen Kapazitätseffekt dar, der ziemlich groß ist, ungefähr 1 μF auf 1 cm² der Zelle. Diese große Kapazität ist auch die Ursache dafür, daß man für den Widerstand, wenn er mit Wechselstrom gemessen wird, verschiedene Werte findet. Die vorhandene Kapazität scheint eine Polarisationskapazität zu sein, da viele für eine statische Kapazität wesentliche Eigenschaften nicht zutreffen. Ladung und Entladung gehen nicht nach einer Exponentialkurve vor sich, ein vorgeschalteter Widerstand hat auf die Entladungszeit keinen Einfluß. Solche Abweichungen sind jedoch für eine Polarisationskapazität charakteristisch. Weiter untersucht der Verf. den Einfluß verschiedener Ionen, ihrer Konzentration, und des durchgehenden Stromes auf die Potentialdifferenz, die der Zellsaft gegen die umgebende Lösung zeigt, und es erscheint höchst wahrscheinlich, daß anorganische Ionengradienten zwischen Zellsaft und Seewasser wenig mit den verschiedenen elektrischen Erscheinungen zu tun haben. Jedoch wird sowohl die P.D. als auch erhebliche Ströme während des ganzen Lebens der Zelle aufrecht erhalten, was auf irgendeine Energiequelle hinweist. Im Organismus kann das nur die bei der Verdauung der Nahrungsstoffe gewonnene Energie sein.

K. S. Cole (8) untersuchte die elektrische Impedanz von Membranen der See-Eier. Er findet den Membranwiderstand von befruchteten und unbefruchteten Hipponoë-Eiern größer als 250 Ohm/cm². Die Kapazität der P.M. des unbefruchteten Eies beträgt in μF/cm² Hipponoë 0,87, Asterias 1,1, Arbacia 0,73. Die Kapazität der Hipponoë-Membran nimmt ab, wenn das Ei in verdünntem Seewasser gequollen ist. In befruchteten Eiern sind die Kapazitäten der Befruchtungsmembran für Hipponoë 2,0, Arbacia 3,1. Die Kapazität der P. M. bleibt anscheinend unverändert.

Um die verschiedenen Hypothesen der Protoplasmapermeabilität zu prüfen (1. die Lipoid-Lösungshypothese, 2. die Ultrafiltrationshypothese, 3. eine Kombination dieser beiden), hat R. Collander (10) die Durchlässigkeit von Algenzellen (Chara ceratophylla) für 45 organische Nicht-Elektrolyte geprüft. Zur Bestimmung der Durchlässigkeit verwendete er eine direkte Methode. Er analysierte quantitativ den Zellsaft der einzelnen Zellen, die eine bestimmte Zeit in der Lösung des zu untersuchenden Stoffes gelegen haben. Alle experimentellen Tatsachen weisen darauf hin, daß die Durchdringung von Chara-Zellen durch gelöste Nicht-Elektrolyte ein einfacher Diffusionsprozeß ist, auf den Fick's Gesetz in folgender Form anwendbar ist.

$$P = v/qt \ln C/(C-c),$$

v Volumen in cm³, q Oberfläche der Zelle in cm², c die Konzentration der eindiffundierenden Substanz zur Zeit t, C Konzentration der Lösung. Außerdem wurde von den untersuchten Substanzen der Verteilungskoeffizient zwischen Äthylalkohol und Wasser einerseits und Olivenöl und Wasser anderseits untersucht. Aus den vorhandenen Daten geht klar hervor, daß Proportionalität zwischen Öllöslichkeit und der

Permeabilitätskonstanten P besteht. Die kleinen Moleküle durchdringen die Zellwand schneller, als es ihrer Öllöslichkeit entspricht. Daraus kann man schließen, daß Lipoidlöslichkeit und Molekularvolum Größen sind, die den Permeabilitätsprozeß bestimmen. Es erscheint daher natürlich anzunehmen, daß die P.M. der Chara-Zellen Lipoide enthält. Die größten und mittleren Moleküle können in die Zelle nur eindringen, wenn sie in den Lipoiden gelöst sind, die kleineren hingegen können dies auch auf andere Art. Die P.M. scheint demnach sowohl als ein selktives Lösungsmittel, als auch wie ein Molekülsieb zu wirken. Die experimentellen Resultate an vielen Pflanzenzellen wie z. B. an Plagithecium deuticulatum, Wurzelzellen von Lemna u. s. f. lassen sich mit obiger Erklärung gut in Einklang bringen. Das beschleunigte Eindringen kleiner Moleküle macht die Existenz einer homogenen Lipoidschicht, die aus ungeordneten und unorientierten Molekülen besteht, unwahrscheinlich. Da man der Membran eine gewisse Siebwirkung zusprechen muß, ist die Annahme einer orientierten Schicht von Lipoidmolekülen naheliegend. Man wird der P.M. die gleiche Struktur zuschreiben, wie den von Bungenberg de Jong und Bonner kürzlich beschriebenen Phosphatid-Doppelfilmen.

Die Konzentration mancher Salze ist im Zellsaft größer als in der sie umspülenden Flüssigkeit. Die eindeutige Beantwortung der Frage, wie es zu diesen Speicherungen kommt, konnte bis heute noch nicht gegeben werden. S. C. Brook (13) führt zu dieser Frage folgendes aus. Durch das Donnan-Gleichgewicht kann das Phänomen nicht erklärt werden, da in dem Zellsaft mancher Zellen K in einer Konzentration enthalten ist, die ein vielfaches der Konzentration der Außenflüssigkeit ist, während die Konzentration des Na nur einen Bruchteil der Außenkonzentration beträgt. Der Zusammenhang zwischen Salzakkumulation und einem hohen Grad der Verdauungstätigkeit ist von Hoagland und Davis experimentell bewiesen worden. In diesen Versuchen wurde Br in Zellen von Elodea stark gespeichert. Der Zusammenhang zwischen Ionenspeicherung und Glykolyse wurde für Tumorgewebe, die reich an K sind, bewiesen. Diese Verdauungsprozesse sind die Quelle von H^+ und HCO_3^-, die dann in der Zelle in größerer Konzentration vorhanden sind als außen. Verf. nimmt an, daß H'- und HCO_3'-Ionen aus der Zelle hinausdiffundieren und mit K^+ bzw. Cl' austauschen. Gleichgewicht tritt ein, wenn

$$[H^+]_i/[H^+]_a = [K^+]_i/[K^+]_a.$$

Verf. untersucht die Rolle des Protoplasmas bei den eben skizzierten Austauschreaktionen. Experimente mit radioaktivem K zeigen, daß es im hohem Maße im Protoplasma aufgespeichert wird. Das wurde folgendermaßen nachgewiesen: Zellen von Nitella wurden 6 Stunden lang in eine 0,01 M-Lösung von radioaktivem K gelegt. Nach dieser Zeit wurden einige Zellen herausgenommen, gespült, getrocknet, der Zellsaft extrahiert und ungefähr gleiche Mengen von Zellsaft, Wandung und Protoplasma unter den Geigerzähler gelegt. P. und Wandsubstanz ließen den Zähler viel stärker ansprechen als der Saft. Auch eine Anreicherung verschiedener Farbstoffe z. B. von Methylenblau im Protoplasma konnte beobachtet werden. Um diese Anreicherungen zu erklären, wird folgender Bau des Protoplasmas angenommen: Das Protoplasma ist keine homogene Substanz und hat daher nicht an jeder Stelle denselben p_H-Wert. Man kann annehmen, daß es aus verschiedenen Regionen besteht, die jede ihren eigenen p_H-Wert haben. Es wird Flächen von molekularen Dimensionen geben, die positiv geladen sein werden und solche, die negative Ladung haben werden. Im ersten Fall können Kationen mit Kationen, im zweiten Anionen mit Anionen austauschen. Fig. 1 zeigt den Vorgang.

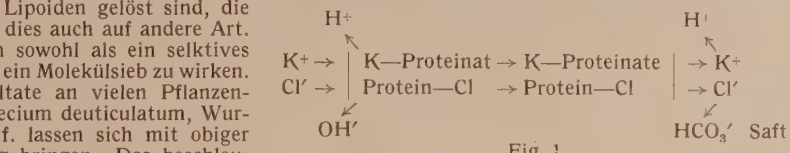


Fig. 1

K tritt an Stelle eines H-Ions des Proteins und Cl an Stelle eines OH'. Das so gebildete K- und Cl-Proteinat wandert dann, indem es sich mit den basischen und saueren Gruppen des danebenliegenden Moleküls vereinigt, und wandert so durch das ganze P. hindurch bis zu den Molekülen, die an die Zellwand angrenzen. Hier findet der Austausch mit H^+ und HCO_3' statt. Der Saft spielt bei diesem Ionenaustausch eine nebensächliche Rolle.

F. C. Steward (14) versucht im Gegensatz zu Brooks zu beweisen, daß die Salzakkumulation nicht einfach als eine passive Eigenschaft der mit gewissen Permeabilitätseigenschaften ausgestatteten Membran sein kann. Auch sind nicht alle Fälle von Salzspeicherung von derselben Art. Gewöhnlich werden Anionen und Kationen gleichzeitig absorbiert. Das kann geschehen, ohne, daß die Zelle etwas anderes als CO_2 abgibt. Diese Art der Absorption, welche das Hauptproblem der Salzaufnahme durch Zellen darstellt, wird mit primärer Absorption bezeichnet. Zellen, in denen das Wachstum aufgehört hat, können Ionen nur auf Kosten anderer austauschen. Z. B. tauschen Nitella-Zellen Br gegen Cl aus. Diese Art der Absorption heißt induzierte Absorption und zeigt sich oft auch bei Zellen mit geringer Stoffwechseltätigkeit. Das interessante an dem zitierten Fall liegt darin, daß der Austauschprozeß, ebenso wie der primäre, der aktiven Teilnahme der Stoffwechselvorgänge benötigt. Z. B. zeigen Krautschößlinge die größte Konzentration in jungen, am stärksten wachsenden Blättern. In V. ventricosa findet man die größte Halogenkonzentration in den kleinsten Bläschen. Große Zellen (Valonia, Nitella), in denen das Wachstum und die Verdauung langsam sind, zeigen eine verhältnismäßig kleine Salzspeicherung. Die Beziehung zwischen Wachstum und Salzspeicherung kann nicht auf eine bestimmte Reaktion zurückgeführt werden. Folgende Faktoren haben auf die Akkumulation Einfluß: Wie Hoagland nachwies, speichert Nitella im Dunkeln kein Br auf. Dieser Lichteffekt wurde sowohl für die Austauschreaktion Br gegen Cl als auch für die Diffusion von KBr in die Zelle bewiesen. Hoagland bewies weiter, daß der Lichteffekt nicht etwa darauf beruht, daß die Permeabilität geändert wird. Zellen, die im Dunkeln gehalten werden, können sich mit der Konzentration der Umgebung ausgleichen. Den Einfluß von O_2 kann man besonders gut an dünnen Scheiben von Vorratsgewebe beobachten. In Salzlösungen, die mit O_2-armen Gasgemischen im Gleichgewicht sind, ist die Aufnahme von Kation und Anion durch den O_2-Gehalt bestimmt. Für KBr ist das z. B. für Kartoffelscheiben gezeigt worden. Wenn kein O_2 vorhanden ist,

hört die Salzspeicherung auf, obwohl die Zelle noch weiterhin CO_2 produziert. Sauerstoff wird nicht nur benötigt, um Salz aufzuspeichern, sondern auch dazu, um schon existierende Konzentrationen im Zellsaft aufrecht zu erhalten. Wurzeln in Lösungen, die mit Luft im Gleichgewicht waren, absorbierten in 10 Stunden 80 Milligramm Äquivalente K pro Liter Zellsaft, speicherten Br′ und NO_3' und vermehrten ihre Zellsaftleitfähigkeit um 500 Proz. Waren dieselben Lösungen mit 0,2 Proz. O_2 in Gleichgewicht, so war die Zunahme der Konzentration an K und die Erhöhung der Leitfähigkeit sehr klein und weder NO_3' noch Br′ wurden aufgespeichert. Der Effekt der O_2-Konzentration legt die Annahme nahe, daß die Salzaufnahme einer hohen Geschwindigkeit der O_2-Atmung bedarf. Der Einfluß der Temperatur auf die Atmung und die Salzaufnahme gehen bei Kartoffelscheiben und Artischoken einander parallel. Der Einfluß des p_H des Zellsaftes und der äußeren Lösung ist noch nicht eindeutig erforscht. Hoagland zeigte, daß Gerstenwurzeln K^+ und Br′ auch aus Lösungen aufnehmen, deren p_H kleiner als 4 ist, während das p_H des Zellsaftes zwischen 5,8—6,5 schwankte und daß die Aufnahme des K sich bei einer Änderung des p_H-Wertes von 8,0—3,7 nur wenig änderte. Der von Brooks vermutete Mechanismus, bei dem die Größenrichtung des Gradienten $[H^+]$ eine so große Rolle spielt, kann daher nicht allgemein gültig sein. Vorratsgewebe, das zwischen 50—70 Milligramm Äquivalente K pro Liter Zellsaft enthält, akkumuliert K aus 0,001 M-Lösungen, deren p_H nicht alkalischer als das des Zellsaftes ist. Aus den angeführten Beispielen ist zu ersehen, daß die Salzaufnahme gewöhnlich mit Oxydationsreaktion Hand in Hand geht, daß aber das entstehende CO_2 wohl eine notwendige aber keine hinreichende Bedingung zu sein scheint, um Akkumulation zu bewirken.

Daß zwischen Permeabilität der Zellmembranen und Stoffwechselvorgängen ein Zusammenhang besteht, dazu brachte W. Wilbrandt (6) einen Beitrag. Der Salzgehalt der meisten menschlichen Körperzellen unterscheidet sich stark von der Zusammensetzung ihrer Umgebung besonders bezüglich des K-Gehaltes. Diese Zellen müssen ein Stadium der Akkumulation passiert haben. Für die menschlichen Erythrozyten, die reich an K-Salzen sind und in einem Medium leben, das reich an Na aber arm an K ist, muß angenommen werden, daß die Zellhülle ihre Permeabilität irgendwann geändert hat, da sie gewöhnlich nur für Anionen durchlässig ist. Doch kann man beobachten, daß die Anionenpermeabilität unter gewissen Bedingungen verloren gehen kann, was zu Salzverlust führt. Daß zwischen Permeabilität und Stoffwechselvorgängen ein Zusammenhang besteht, zeigen folgende Beobachtungen. Zunächst wurde festgestellt, daß Blut, welches mit NaCl- und NaF-Lösung einige Stunden bei 37° vorbehandelt wurde, in isotonischer Glyzerollösung langsamer hämolysiert wird als Blut, das bloß mit einer NaCl-Lösung behandelt wurde. Verf. zeigt nun an Hand verschiedener Versuche, daß diese Herabsetzung der Hämolysegeschwindigkeit nur die Folge des Verlustes an osmotisch wirksamer Substanz im Zellinneren sein kann und nicht etwa einer Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit des Glyzerins durch die Membrane zugeschrieben werden kann. Man muß also eine Änderung der selektiven Anionenpermeabilität der Membrane annehmen. NaF ist ein starkes Enzymgift, das die Glykolyse im Blut hemmt. Es ergibt sich die Frage, ob der beschriebene NaF-Effekt auf den geänderten Zellstoffwechsel zurückzuführen ist. Jodazetat, welches ebenfalls die Glykolyse hemmt, hat den gleichen Effekt wie NaF. Der biologische Effekt des Jodazetats wird durch Zugabe gewisser Stoffwechselprodukte, deren Bildung durch das Jodazetat verhindert wird, wie z. B. Milchsäure, Glyzerinphosphat, aufgehoben. Der Verf. untersuchte, ob der NaF-Effekt nicht ebenfalls durch Zugabe von Stoffwechselprodukten rückgängig gemacht werden kann. Zugabe von Milchsäure, Glyzerinphosphat, Glukose oder Lezithin hat keinen Einfluß. Jedoch unterdrückt die Zugabe von Methylenblau, das für gewöhnlich die Atmungstätigkeit der Erythrozythen anregt, den NaF-Effekt. Dasselbe gilt für die Addition von NaCN. Dadurch scheint eine Beziehung zwischen selektiver Anionenpermeabilität und Stoffwechsel bewiesen.

Über die Durchlässigkeit menschlicher Erythrozyten für Anionen und Kationen sprach M. Maizels (7). Die kernlosen Erythrozyten sind für Anionen durchlässig, aber nicht für Kationen. Doch enthalten sie eine hohe Kationenkonzentration. Daraus muß man auf ein Stadium der Durchlässigkeit während der Bildung schließen. Die Konzentration des Na im umgebenden Plasma ist 155 Milliäquivalent, die des Kaliums 15. Die K-Konzentration der menschlichen Erythrozyten ist 160 Milliäquivalent, die des Na 15 Milliäquivalent. Die rote Zelle besteht aus einer Membran, welche eine Lösung von Hämoglobin und Salz einschließt. Trotzdem die Membran sehr dünn ist, beansprucht die Diffusion durch sie hindurch geraume Zeit. Temperaturkoeffizient der Diffusion bei 0,10° 1,4; 10—20° 1,6; 20—30° 2,5; 30—40° 1,3; Wasser dringt in die Zelle rascher ein als Ionen. Um die Durchlässigkeit für verschiedene Anionen festzustellen, wurden Erythrozyten in eine Lösung gebracht, die gleiche Mengen KCl und irgendeines anderen Salzes KA enthielt. Nach ca. 5 Minuten wurde abzentrifugiert und der Gehalt an Cl und A bestimmt. Nach dieser Methode erhält man folgende Reihe für die Diffusionsgeschwindigkeit der Anionen. J′, CNS′, NO_3', Cl′, SO_4'', PO_4''', bei $p_H = 7$ 1,24, 1,09, 109, 1,0, 0,21 und 0,15. Von organischen Anionen diffundieren jene am besten, die am wenigsten polar gebaut sind. Daher ist die Permeabilität direkt proportional der Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und der Länge der C-Kette, und umgekehrt proportional der Anzahl der polaren Gruppen und der Dissoziationskonstanten. Die Durchlässigkeit beträgt z. B. für Azetat, Malonat, Glycollat, Lactat und Tartrat bei $p_H = 7$ 0,80, 0,35, 0,30, 0,30 und 0,15. Für Kationen ist die Membran der menschlichen Erythrozyten wie bereits erwähnt undurchlässig. Erythrozyten, in einer KCl-Lösung von 350 Milliäquivalent pro Liter aufgeschwemmt, vermehren ihren K-Gehalt nur um 5—10 Proz. Beachtenswert ist die Tatsache, daß menschliche Erythrozyten in Nicht-Elektrolyten suspendiert, z. B. in Glukose, KCl abgeben. Diese Abgabe kann durch Zugabe kleiner Mengen von Elektrolyten zur Suspensionsflüssigkeit verhindert werden. Die beobachteten Erscheinungen sind nicht einfach zu erklären. Die größte Wahrscheinlichkeit hat die Annahme von Danielli und Davson für sich, die für den Mechanismus der Durchlässigkeit eine Lipoidschicht, deren ε-Potential vom p_H der Umgebung weitgehend unabhängig ist, verantwortlich machen.

Über die physikalische Struktur der Membrane der roten Zellen führte Eric Ponder (5) folgendes aus:

Die Brustdrüsen-Erythrozyten haben die Gestalt einer bikonkaven Scheibe. Die Erklärungen, welche für diese Gestalt der Erythrozyten gegeben werden, zerfallen in zwei Kategorien: Die eine sieht die innere Struktur als verantwortlich für die Gestalt an, die andere sieht in der Oberfläche den Sitz der Kräfte, welche die besondere Gestalt bedingen. Um zwischen diesen beiden Erscheinungen zu unterscheiden, müßte man etwas näheres über die Struktur des Inneren und der Oberfläche der roten Zelle wissen. Einige Schlüsse können aus der Formänderung, welche die Zellen erleiden, gezogen werden. Die normale bikonkave Zelle wird eine vollkommene Kugel in Salz- oder Zuckerlösungen, falls die Zelle Gelegenheit hat, mit einer Glaswand in Berührung zu kommen. Diese Formänderung tritt in einem Medium, das größere Mengen Plasma oder Serum enthält, nicht ein. Das Volumen der kugelförmigen Zellen ist ebenso groß, wie jenes der bikonkaven. Wenn man dem Serum, Plasma oder der Salzflüssigkeit, in welcher die Erythrozyten aufgeschwemmt sind, etwas Lezithin zusetzt, so findet eine Umwandlung in kugelförmige Zellen statt. Um die sphärische Form zu erhalten, trennt man das Plasma vom Blut und setzt auf 1 cm^3 Plasma 5 mg Lezithin zu. Wenn dieses mit Lezithin behandelte Plasma mit Blut versetzt wird, so kerben sich die Zellen zuerst ein und bilden eine apfelähnliche Form. Die Einkerbungen werden immer kleiner, verschwinden schließlich und hinterlassen eine vollkommene Kugel. Sie bleiben eine Zeitlang unverändert, unterliegen jedoch schließlich der Hämolyse. Die Scheiben-Kugeltransformation kann durch Waschung der Zellen mit unbehandeltem Serum, Plasma oder Salzlösung rückgängig gemacht werden. Bei der Rückbildung werden alle Stadien in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen. Eine Umwandlung in die sphärische Form kann auch durch Zufügung von Fluoreszein, Eosin, Erythrosin oder Bengalrosa hervorgerufen werden. In diesem Falle ist die Formänderung von einer kleinen Volumänderung begleitet. Die Menge des zur Umwandlung benötigten Farbstoffes ist verschieden. Auf 0,2 cm^3 einer 4proz. Aufschwemmung von roten Blutkörperchen (von Kaninchen) braucht man eine Konzentration von $M/10^{+4}$ Erythrosin, $M/10^{+3}$ Eosin und $M/10^{+2}$ Fluoreszein. Diese Konzentrationen sind ungefähr 10mal kleiner als die zur Hämolyse des Blutes benötigten. Im Falle des Bengalrosas, in welcher die Fläche der sphärischen Form ungefähr 80 μ ist und die Konzentration des zur Erzeugung der Formänderung benötigten Farbstoffes ca. $5\ M/10^{+6}$ beträgt, ist die Menge des vorhandenen Farbstoffes gerade groß genug, um die Zelloberfläche mit einer monomolekularen Schicht zu bedecken. Die Gestaltsänderung ist in diesem Fall wahrscheinlich die Folge einer Einwirkung auf eine Oberflächenverbindung. Die sphärische Form der Systeme, die Farbstoff enthalten, kann durch Zugabe von Serum oder Plasma wieder rückgängig gemacht werden. Es wird im allgemeinen anerkannt, daß alle Formen der Hämolyse von einer Scheiben-Kugeltransformation begleitet werden, dies findet manchmal knapp vor der Hämolyse statt, manchmal lange vorher. Die Hämolyse durchläuft also zwei Stadien, zuerst wird die Komponente zerstört, welche die scheibenförmige Gestalt bedingt und dann jene, welche für die Halbdurchlässigkeit der Membrane verantwortlich zu machen ist. Aus den vorhandenen Daten kann man folgende allgemeine Schlüsse ziehen: Obwohl der Verlust der diskolloiden Gestalt und der Verlust der Semipermeabilität zwei verschiedene Zustände im hämolytischen Prozeß sind, so können doch jene Kräfte, die für den Verlust der Gestalt der Zelle verantwortlich zu machen sind, zerstört werden, ohne daß ihre Semipermeabilität verloren geht. Es findet hierbei weder eine Änderung im Widerstand der Zelle oder in der Kapazität, noch eine solche in der Größe des ζ-Potentials statt. Die Substanzen, welche die sphärische Form hervorrufen, sind nicht solcher Art, daß man von ihnen annehmen würde, daß sie in das Innere der Zelle eindringen und ihre Struktur oder das Hämoglobin angreifen. Bengalrosa und Hämatoporphyrin wirken in so geringer Konzentration ein, daß die Oberfläche höchstens mit einer monomolekularen Schicht bedeckt sein kann. Die Kugel-Scheibentransformation findet nach Zugabe von etwas Serum zu Systemen, die Bengalrosa enthalten, sofort statt. Die Serumproteine, die für diese Rückbildung verantwortlich zu machen sind, dürften kaum die Fähigkeit haben in die Zelle einzudringen. Kurz, alles deutet darauf hin, daß die Gestaltsänderung auf die Einwirkung der Substanzen auf die Zelloberfläche zurückzuführen ist. Aus den optischen Eigenschaften der Zelle kann man schließen, daß ihre Hülle aus einer Schicht von Proteinkristallen und dazwischen eingebetteten Lipoidmizellen besteht. Diese Anschauung ist von der üblichen verschieden, doch muß daran erinnert werden, daß die Annahme, nach der die Hülle aus einer zwei Moleküle dicken Lipoidschicht besteht, ca. 0,003 μ dick, bloß auf der Interpretation von Impedanzerscheinungen beruht. Eine eingehende Analyse dieser Daten zwingt zu der Annahme einer bedeutend dickeren Schicht. Schwerer ist obige Ansicht mit den Befunden von Gorter und Grendel zu vereinen, welche zeigten, daß die aus den roten Zellen extrahierbare Menge Lipoid nur ausreicht, um eine bimolekulare Schicht zu binden.

S. Tchakhotine (32) berichtet über die von ihm ausgearbeitete Mikrostrahlstichmethode. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, die Einwirkung von strahlender Energie auf verschiedene Teile und Komponenten der Zelle zu verfolgen. Verf. bestrahlte die Oberfläche eines Seeigeleies und legte es dann in eine hypertonische Lösung. Die bestrahlte Stelle wurde konkav. In einer hypotonischen Lösung bildete sich an der bestrahlten Stelle ein Auswuchs. Die Betrahlung verursacht also eine Erhöhung der Permeabilität. Diese Permeabilitätsänderung ist auf eine Desaggregation der Plasmamembrane, hervorgerufen durch die Wirkung des Lichtes, zurückzuführen. Bestrahlt man das Zytoplasma von Seeigeleiern, so kann man im Ultramikroskop eine Ausfällung der Kolloide an der bestrahlten Stelle beobachten. Die durch die Bestrahlung hervorgerufenen Wirkungen sind in bezug auf die verwendete Wellenlänge sehr spezifisch. So wirkt z. B. Licht von der Wellenlänge 280 mμ, während die Wellenlängen 293 mμ oder 310 mμ wirkungslos sind. Doch kann man manche Effekte auch mit anderen Wellenlängen erhalten, aber nur wenn man mit photodynamischen Substanzen sensitiviert.

Über die Methoden zur Messung von Oberflächenkräften trug E. Newton Harvey (4) vor. Die von Harvey angeführten Methoden eignen sich nur für nackte Zellen, die ähnlich gebaut sind wie Amöben, Leukozyten u. s. f.

Eine Kugelzelle verhält sich wie ein flüssiger Tropfen und wird unstabil, wenn sie in einem Zylinder von π-facher Länge und gleichem Volumen ausge-

zogen wird. Die Zelle zerfällt dann in zwei oder mehrere Teile. Die Methode ist anwendbar für Zellen, welche Öltröpfchen (leichter als die Zellflüssigkeit) und Eiweißkörner (schwerer als die Zellflüssigkeit) enthalten. Werden solche Zellen zentrifugiert, so scheiden sich Öl und Eiweiß und üben auf die Zelle Streckkräfte aus. Für den Augenblick des Reißens der Zelle gilt die Formel

$$\pi D T = C\, g\, [V_H(p_H - p_M) + V_L(p_M - p_L)].$$

D Durchmesser des Zylinders, C Zentrifugalkraft in Vielfachen der Schwerkraft, $g = 980$, V_H Volum der schweren Hälfte, V Volumen der leichten Hälfte, p_L Dichte der leichten Hälfte, p_H Dichte der schweren Hälfte, p_M Dichte des Mediums, T die Oberflächenspannung. „T" beträgt z. B. für unbefruchtete Eier von Arbacia punctulata 0,288 Dyn/cm. Eine Modifikation der Methode besteht darin, daß man Öltröpfchen in die Zelle injiziert. Für den Moment der Loslösung gilt:

$$\pi D T = C\, g\, [V_0(p_M - p_0)].$$

D Durchmesser der Einschnürung, V_0 Volumen des Öltröpfchens, p_0 Dichte des Öls, p_H Dichte des Mediums. Bestimmung nach der Kompressionsmethode: Die Zellen werden durch ein Goldplättchen von 6 μ Dicke und 180 μ Weite zusammengedrückt. Die Tension wird nach der Formel

$$F/A = P = T(1/r_1 + 1/r_2)$$

berechnet. F Gewicht des Goldplättchens, r_1, r_2 die beiden Krümmungsradien, A Berührungsfläche zwischen Zelle und Goldplättchen. Für Arbacia punktulata findet man z. B. 0,135 Dyn/cm.

Bestimmung nach der Tropfenmethode. Liegt ein Tropfen auf einer horizontalen Ebene, so flacht er sich ab. Aus der Abflachung kann man die Tension nach der Gleichung

$$T = g(d - d')r^2 F$$

berechnen. $d - d'$ Differenz der Dichte des Tropfens und des umgebenden Mediums, r Radius der größten Abflachung. Die größte Anwendung hat die Tropfmethode bei der Bestimmung der Tension des flüssigen Tröpfchens in Makrelen-Eiern gefunden. Beim Zentrifugieren wird der Tropfen gegen die steifen Zellwände gedrückt und abgeflacht. Man findet so für die Tension 0,68 Dyn/cm.

A. Krogh (1) referierte über tierische Membranen, er unterscheidet folgende Arten: 1. Oberflächenmembranen der Zellen. Sie sind in der Regel schlecht definiert, sehr veränderlich in Struktur und Eigenschaften und so fest mit dem Protoplasma verbunden, daß sie schwer als solche erkannt werden können. Die Erythrozyten der Säugetiere erlauben ein gutes Studium solcher Membranen. Ebenso gehört die Vitellin-Membran von Eiern verschiedener Fische in diese Gruppe. Ein Beispiel für das Verhalten solcher Membranen sind die Forellen-Eier. Sie besitzen wahrscheinlich denselben osmotischen Druck wie der elterliche Organismus. Kurz nach ihrer Ablage schwellen sie durch Wasseraufnahme an, doch wird nach 3—6 Stunden die Vitellin-Membran für Wasser und gelöste Salze undurchlässig und dieser Zustand dauert so lange, bis die Nieren des Embryo zu funktionieren beginnen. Während dieser Zeit ist der Stoffwechsel gering, doch können O_2 und CO_2 durch die für Wasser impermeable Membran durchdiffundieren. 2. Exudationsmembranen: Leblose Strukturen, die in erster Linie durch Exudation lebender Zellen und nachfolgender Härtung und Einlagerung anderer Substanzen zustande kommen. Zu dieser Art gehören z. B. die Cuticula der Kiemen vieler Wassertiere. Sie ist durchlässig für Wasser und Gase und in der Regel auch für manche organische Substanzen wie z. B. Urethan. 3. Die Membrane, die aus Zellen und Zellverbänden bestehen. Die Zellen aus denen die Membranen bestehen sind dünn, mit sehr flachen oder auch unsichtbaren Zellkernen. Das Vascular Endothelium ist ein Beispiel dafür. Es ist in der Regel für Wasser, Gase und Kristalloide durchlässig, aber undurchlässig für kolloide Substanzen. 4. Schließlich findet man eine große Zahl komplizierter Strukturen, die oft als Membranen funktionieren, welche aber gleichzeitig gewisse Transportfunktionen zu erfüllen haben. Als Beispiel sei das Epithel der Nierenknäuel (Wasser und Zuckertransport) und das Darmepithel genannt.

Über die Durchlässigkeit der Kapillarmembranen des Menschen sprach A. Keys (3). Die Kapillarmembranen des Menschen sind für alle Kristalloide durchlässig, doch diffundieren sie mit verschiedener Geschwindigkeit. Ausgehend von Versuch mit intravenösen Injektionen und von Arbeitsversuchen, kann man folgende Reihe der Diffusionsgeschwindigkeit aufstellen: $H_2O > \text{Urea} > K^+, Na^+, Cl', NO_3' > Ca^{++}, Mg^{++}, PO_4''' >$ Glukose, SO_4'', $SCN' >$ Sukrose. Es ist interessant, diese Größen mit jenen zu vergleichen, die man an Gelatinefiltern findet. Es gilt folgende Reihe: $H_2O > NH_4^+ > Br' > Cl'^-, N'^+, K^+, NO_3', SCW' > Li^+, Ca^{++}, Mg^{++}, PO_4''' > SO_4''$. Wie man sieht, geht die Diffusionsgeschwindigkeit in den beiden Membranen ziemlich parallel. Verf. stellt sich die Kapillarmembranen ähnlich einer Kollodiummembran vor, die einen Porendurchmesser von $4 \cdot 10^{-7}$ cm hat, aber zwischendurch auch Poren von größeren Radien.

Über die Kiemenmembrane der Fische führte A. Keys (9) folgendes aus: die Kiemen der Fische haben eine weitflächige, zarte, ein bis mehr Zellen dicke Membran, die den Blutstrom von der äußeren Umgebung trennt. Physiologische Beobachtungen, morphologische Untersuchungen und experimentelle Erfahrungen dienen der Aufklärung der Bedeutung dieser Kiemenmembran. Bei den Fluß- und Seefischen bestehen Differenzen des osmotischen Druckes des Blutes und der äußeren Medien. Bei den marinen Plasmobranchen (Hai, Rochen) ist, wiewohl der osmotische Druck des Blutes dem Seewasser gleich ist, doch $^1/_3$ des Druckes auf Harnstoff zu beziehen, einer Substanz, die biologische Membranen für gewöhnlich sehr leicht durchdringt. Die Kiemenmembran ist trotz ihrer weiten Oberfläche und ihrer geringen Dicke für Wasser und kristalloide Substanzen relativ impermeabel, was den Erfordernissen der Salz- und Wasserökonomie der Fische entspricht. Die Membranen gestatten freien Austausch von O_2, CO_2 und NH_3 und sind ziemlich durchlässig für Harnstoff. (Mit Ausnahme der Elasmobranchen.) Weiter besteht eine geringe aber wichtige Wasserdiffusion längs der Kiemenmembran und auch ein passiver Austausch minimaler Na- und Cl-Mengen ist nachzuweisen. Die Impermeabilität für Kristalloide wie Jodate, Ferrozyanate, Sulphate, Glukose usw. scheint absolut. Die beachtenswerteste Eigenschaft der Membran bei den Seeteleostiern ist ihre Fähigkeit zu sekretorischer Arbeit. Es besteht ein aktiver Transport von NaCl im Organismus zum noch konzentrierteren Seewasser. Die Konzentration der Chloride

reguliert diese Aktivität unabhängig von dem totalen osmotischen Druck und der Na-Konzentration. Passiver Austausch oder Gleichgewicht kann für diese Sekretion nicht verantwortlich gemacht werden. Ein Oxydationsmechanismus in der Membran scheint die Sekretionsenergie zu beschaffen. Die entsprechenden Zellen können nicht mit Sicherheit lokalisiert werden, doch dürften sie wahrscheinlich unter dem Membranepithel selbst zu finden sein.

Über die Ursachen der bioelektrischen Erscheinungen sprach K. H. Meyer (20): Bernstein nimmt an, daß Aktionsströme als eine Folge von Änderungen der Ionenpermeabilität gewisser Membranen entstehen. Wie diese Änderung der Permeabilität zustande kommt wird nicht weiter ausgeführt, sie kann jedoch nur eine Folge von chemischen Reaktionen in der Membran selbst oder einer Änderung des p_H des umgebenden Mediums sein. Michaelis hat gezeigt, daß Proteinmembranen in einem Medium, dessen p_H dem isoelektrischen Punkt entspricht, ihre selektive Durchlässigkeit gegen Ionen verlieren. In einem alkalischen Medium werden sie durchlässig für Kationen, in einem saueren für Anionen. Die Ursache der Änderung der Permeabilität muß daher einer vorhergehenden chemischen Reaktion zugeschrieben werden. Solche Reaktionen können aber selbst der Grund von Aktionsströmen sein. Es ist daher unnötig mit Bernstein anzunehmen, daß die Änderung der Permeabilität die allgemeine Ursache der bioelektrischen Phänomene ist. Aktionsströme sind einfach eine notwendige Begleiterscheinung der in der Zelle während ihrer Aktivität stattfindenden Reaktionen. Es wurde die Struktur der elektrischen Organe einiger Fische untersucht, um festzustellen, ob die Erzeugung der Elektrizität nach den hier entwickelten Anschauungen erklärt werden kann. Eine einzelne Säule dieses Organes wird von Lamellen gebildet. Diese Lamellen sind abwechselnd mit basischen und saueren Farbstoffen durchtränkt und besitzen daher verschiedene Ionenselektivität. Diese Organe können als eine Serie von galvanischen Elementen betrachtet werden, die einen Strom erzeugen können, wenn die Ionenkonzentration lokal erhöht wird.

Zur Erklärung des Aktionsstromes in der Muskelfaser wird angenommen, daß sie eine Folge von chemischen Veränderungen im Sarkoplasma sind. So ist es bekannt, daß die Fasern mit saueren Farbstoffen durchtränkt sind. Wenn Ionen in irgendeiner Region des Sarkoplasmas entstehen, werden sie bei ihrer Diffusion im rechten Winkel zur Faserachse auf Fasern stoßen, aber in der Richtung der Achse auf Sarkoplasma. Da die Fasern hauptsächlich für Anionen durchlässig sind, wird die Geschwindigkeit im rechten Winkel größer sein als in Richtung der Achse und auf diese Weise eine negative Änderung des Potentials erzeugt werden, die so lange anhält, so lange die Ionenkonzentration erhöht ist. Die Ursache der Aktionsströme im Nerven kann auf eine ähnliche Art erklärt werden. Es ist bekannt, daß die axiale Faser Neurofasern enthält, welche mit Fuchsinsäure durchtränkt sind und daher durchlässig für Anionen sind. Wenn infolge eines Reizes Ionen freigesetzt werden und dann verschwinden und wenn sich dieser Zyklus der Ereignisse entlang der Faser fortpflanzt, so wird man eine negative Änderung des Potentials an der seitlich gestellten Elektrode beobachten, da die diffundierenden Anionen die basischen Fasern in seitlicher Richtung treffen werden und daher schneller in dieser Richtung diffundieren als in Richtung der Achse.

S. L. Cowan (15) führte über das Ruhepotential von Muskeln und Nerven folgendes aus: Wenn zwei unpolarisierbare Elektroden mit zwei Punkten eines unverletzten Nervenstrumpfes in Kontakt gebracht werden, so findet man keine Potentialdifferenz. Wenn jedoch das Gewebe unter einer der Elektroden verletzt ist, so findet man eine P.D. in der Größenordnung von 10 Millivolt. Die verletzte Stelle ist negativ, relativ zur unverletzten. Ein Nervenstrumpf umfaßt ein Bündel von Nervenfasern. Jede Faser ist von einer Membran umgeben. Die Verletzung dieser Membran gestattet die Verbindung mit der Flüssigkeit auf ihrer Innenseite. Die Membran der Muskelfasern scheint für K^+ und H^+ durchlässig zu sein, während sie für größere Kationen und für Anionen undurchlässig ist. Als erste Annäherung wurde das Verletzungspotential (V.P.) als ein Diffusionspotential angesehen, hervorgerufen durch den Einfluß der Membrane. Für die Potentialdifferenz E findet man

$$u—v/u + vxRT/F \ln c_1/c_2,$$

im Grenzfall, wenn die Membran für Anionen undurchlässig ist

$$RT/F \ln c_1/c_2.$$

In Übereinstimmung mit obiger Annahme ist das V.P. proportional der Temperatur der verletzten Stelle des Muskels. Macdonald untersuchte als erster den Einfluß der Flüssigkeit, welche den Nerv umgibt, auf das V.P. Er machte Versuche an Froschnerven mit NaOH-, HCl-, KCl- und NaCl-Lösungen. In einem Konzentrationsgebiet von $^1/_8$—1 molar fand er Proportionalität zwischen dem log. der Konzentration des K-Salzes und dem V.P. Macdonald schloß aus seinen Versuchen, daß das V.P. ein Diffusionspotential, zwischen einer konzentrierten K-Salzlösung innerhalb der Faser und der die Faser umgebenden Lösung ist. Der Einfluß verschiedener Kationen und Anionen auf das V.P. wird durch folgende Reihe dargestellt. $Si^- < Na^+ < Mg^{++} < Cs^+ < NH_4^+ < Rb^+ < K^+$. $CNS' < NO_3' < J' < Br' < Cl' < Azetat' < HPO_4'' < SO_4''$. Anionen haben einen kleineren Einfluß als Kationen. Netter fand, daß Anionen keine Wirkung haben und Kationen nach der Größe ihres Einflusses in folgender Reihe angeordnet werden können.

$$Ca,\ Cl_4N,\ Si,\ Na < Cs < NH_4 < Rb < K.$$

Die Wirksamkeit dieser Ionen fällt mit der Reihe der Atomvolumina zusammen.

$$Si < Na < NH_4 < K < Rb < Cs.$$

Na^+, K^+ und Ca^{++} sind die einzigen Ionen, die in der Gewebsflüssigkeit vorkommen, man kann daher annehmen, daß das Kalium es ist, welches das Ruhepotential bestimmt. Es erhebt sich die Frage, ob die K^+-Konzentration so groß ist, daß sie für die auftretenden Potentiale verantwortlich gemacht werden kann. Die Konzentration innerhalb der Faser ist 18mal so groß als jene der umgebenden Flüssigkeit. Das zu erwartende Potential ist 73 Millivolt, während das beobachtete nur 41,6 M.V. beträgt. In den Nerven von Krebsen wurde eine lineare Abhängigkeit der K^+-Konzentration und dem V.P. gefunden. Da man aus verschiedenen anderen Versuchen folgern kann, daß der größte Teil des K dissoziiert ist, so müßte man ein V.P. von 60 Millivolt finden, während bloß 30 M.V. gefunden wurden. Diese Nichtübereinstimmung wird auf Kurzschlüsse zurückgeführt.

Wenn dem Nerv der Sauerstoff entzogen wird, so nimmt das V.P. ab. In Gerard's Experimenten fand die Abnahme nur statt, wenn der Sauerstoff der unverletzten Stelle entzogen wurde. Man kann daraus schließen, daß ein Teil der Oxydationsarbeit der Zelle dazu verwendet wird, um die normale Undurchlässigkeit der Zellmembrane aufrecht zu erhalten. Das Aktionspotential, das bei der Reizung eines Muskels auftritt, besteht aus zwei Teilen. Der erste Teil erreicht in weniger als $^1/_{10\,000}$ Sekunden sein Maximum und beginnt dann zu fallen. Nach einer kurzen Zeit beobachtet man eine Diskontinuität und das Potential fällt langsamer als vorher. Dieser letztere Teil des Potentials konnte durch O_2-Mangel und CO unterdrückt werden. Das Aktionspotential ist dem V.P. entgegengerichtet. Es wird vielleicht durch eine zeitweise Vergrößerung der Permeabilität der Gewebsmembranen für größere Kationen und Anionen hervorgerufen.

Über die physikalisch-chemische Basis des Elektrotonus sprach H. Rosenberg (16).

Wenn ein elektrischer Strom longitudinal durch den Schnitt eines Nerven geht, so zeigen die Stromlinien eine eigentümliche Verteilung. Der Strom breitet sich nämlich auch seitlich aus. Dieses Phänomen wird physikalischer Elektrotonus genannt. Wenn man das Potential des einen Poles mit E bezeichnet und mit x die Entfernung zwischen dem Pole und einem anliegenden Punkt, so kann man das Potential dieses Punktes nach der Formel

$$P = E\,e^{-\alpha x}$$

berechnen. α ist eine Konstante. Solch eine Potentialverteilung kann man auch mit anorganischem Material nachahmen. Denkt man sich die Nervenfaser durch einen Draht und die Flüssigkeit zwischen den Geweben durch eine Elektrolytlösung ersetzt, so kommt man zu dem Aufbau eines Leiters, der eine ganz ähnliche Potentialverteilung zeigt. Z. B. Pt in $ZnSO_4$ oder Zn in NaCl-Lösung. Labes und Zain benutzten als Modell Kollodiumsäcke, die mit neutraler Natriumphosphatlösung gefüllt waren und einzeln in Bechergläser, die ein 0,5 molares NaCl enthielten, gestellt wurden. Die inneren und äußeren Lösungen einer Reihe solcher Zellen wurden mittels Glaskapillaren, die mit den entsprechenden Lösungen gefüllt waren, verbunden. Mit diesem Modell gelingt es den physikalischen Elektrotonus des Nerven noch genauer nachzuahmen.

Über die Zusammensetzung der Nervenfaser sprach J. Z. Joung (17). Jede Nervenfaser besteht aus verschiedenen konzentrischen Schichten von verschiedener Zusammensetzung. Die äußerste Schicht ist die Gewebslymphe, eine komplexe Lösung von anorganischen Ionen, Metaboliten und Plasmaproteinen. Eingebettet in dieses Medium ist die Nervenfaser, deren äußere Region aus ein oder mehreren Schichten von Skleroproteinen oder Kollagen besteht. Die Kollagenschicht der Nervenfaser ist bei Wirbeltieren sehr dünn, kann aber bei Crustazeen und Mollusken aus einigen konzentrischen Schichten bestehen. Eingebettet in die Fibrillen aus Kollagen sind Fibroblastzellen, das Kollagen selbst jedoch ist eine interzelluläre Substanz.

Über die bioelektrischen Eigenschaften der Froschhaut sprachen R. B. Dean und O. Gatty (18). Zwischen den beiden Seiten der Froschhaut besteht eine Potentialdifferenz, die man zur Erforschung der bioelektrischen Erscheinungen verwenden kann. Das Gewebe hat den Vorteil, daß es als flache Membran aufgespannt werden kann und daß sie leicht und schnell präpariert ist. Die Verwendung der Froschhaut hat den Nachteil, daß sie als vielzelliges Gewebe die Möglichkeit von Komplikationen erhöht. Man hat das bioelektrische Potential als Diffusionspotential betrachten wollen und versuchte es mittels der integrierten Formel für Diffusionspotentiale zu berechnen. Doch sprechen einige Gründe gegen diese Möglichkeit der Berechnung. Erstens müssen die Ionen eine nichtwässerige Phase durchdringen. Die von Guggenheim abgeleitete Formel für Flüssigkeitspotentiale kann zwar leicht auf Systeme, die mehr als einen gelösten Stoff enthalten, ausgedehnt werden, doch müßte man die freie Energie der Überführung eines Ions aus von einem Lösungsmittel durch ein gemischtes Lösungsmittel in ein anderes kennen. Zweitens können die Ionenbeweglichkeiten wegen der Dicke der biologischen Membran Veränderungen erleiden. Drittens existieren auf der Froschhaut Aktionströme. Verschiedene Hälften der Bauchhaut eines Frosches haben Potentiale, die sich um 50 Proz. unterscheiden. Tote Froschhaut verhält sich wie eine ampholytische Membrane, die auf der alkalischen Seite vom isoelektrischen Punkt für Kationen durchlässig auf der saueren für Anionen permeabel ist. Der Einfluß verschiedener Salzlösungen auf das Potential der Froschhaut wurde ebenfalls untersucht. Ersetzt man das Na in der Ringerlösung auf beiden Seiten der Haut durch Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ca^{++} oder Mg^{++}, so fällt das Potential von 40 Millivolt auf 3 Millivolt. Ersatz durch K reduziert das Potential auf Null. Es wurde festgestellt, daß hypertonische Na-Lösungen zum Unterschied von K^+-, NH_4^+- oder Ca^{++}-Lösungen die Permeabilität der Froschhaut verändern, so daß größere Wassermengen durchdiffundieren können. Der Ersatz des Chlors in Ringerlösungen, die mit der oberen Seite der Haut in Kontakt sind, durch NO_3', SO_4', CH_3COO', Zitrat$'''$, JO_3', $(COO)_2''$, HPO_4'', Br', F' oder CNS' erhöht das Potential. Das Potential bleibt zwischen p_H 7,6 bis 8,6 konstant, überschreitet man jedoch dieses Intervall, gleichgültig ob nach rechts oder links, so fällt es. Konzentrationsgradienten von M/20 bis Null, von Lactat, Azetat, Propionat und Sukzinat, durch die Haut hindurch, zeigen keinen Einfluß auf das Potential. Oxydierende Agentien wie z. B. J_2, $KMnO_4$ reduzieren das Potential.

Über Hautpotentiale sprach W. F. Floyd und C. A. Keele (19). Es wurde die Potentialdifferenz zwischen verschiedenen Teilen der menschlichen Haut gemessen. Der Flüssigkeitskontakt wurde mit reversiblen Zellen vom Typ Ag/AgCl/NaCl hergestellt. Es gibt gewisse Regionen der Haut, welche nach körperlicher Reizung typische Änderungen des Potentials zeigen. Diese Regionen heißen aktive Regionen. Der übrige Teil der Oberfläche reagiert nicht in dieser Weise und wird daher inaktiv genannt. Die aktiven Regionen umfassen die palmare Oberfläche der Hände und Finger und die plantare und dorsale Oberfläche des Fußes und der Zehen. Die Potentiale der inaktiven Regionen variieren von + 20 bis —20 mV.

Bei verschiedenen Menschen variiert das Potential der Handfläche und der Finger von —1 mV. bis zu —50 mV. Gelegentlich wurden auch Werte bis zu —80 mV. festgestellt. Bei einer Hauttemperatur von 15° sind die Ruhepotentiale praktisch konstant. Bei 30° ändert sich das Ruhepotential in ähnlicher Weise, wie durch körperliche Reizung. Die Fläche des Flüssigkeitskontaktes mit der Haut zeigt keinen Ein-

fluß auf das Ruhepotential. Weiter wurde der Einfluß der Elektrodenflüssigkeit auf das Ruhepotential untersucht. Als Flüssigkeit wurde NaCl und KCl in drei verschiedenen Konzentrationen verwendet. Das Potential der aktiven Regionen wächst mit der Konzentration des Elektrolyten an beiden Elektroden. Bei den inaktiven Regionen des Arms konnten keine regelmäßigen Veränderungen mit dem Wechsel der Elektrolytkonzentration festgestellt werden. Die Änderungen im Potential werden durch verschiedene Formen der körperlichen Reizung hervorgerufen. Plötzlich einsetzender starker Lärm, elektrischer Schock, tiefes Atmen. Das Potential kehrt gewöhnlich nach einiger Zeit auf seinen früheren Wert zurück. Zwischen der Hauttemperatur und dem Charakter der Potentialänderung kann keine einheitliche Beziehung hergestellt werden.

Zur Erklärung der Narkosewirkung werden im allgemeinen zwei Hypothesen herangezogen: 1. Die Narkotika lösen sich in den Lipoiden der Zelle auf und verändern ihre Oberflächeneigenschaften. 2. Die Narkotika werden an der Oberfläche der Zelle absorbiert und bedecken sie mit einer inerten Schicht K. H. Meyer (22) vertritt erstere Ansicht, er führt dazu folgendes aus:

Jeder Versuch der Erklärung des Mechanismus der Narkose muß zwei wohlbekannte Tatsachen in Betracht ziehen. 1. Daß der gleiche Effekt durch Substanzen hervorgerufen werden kann, die zu sehr verschiedenen Klassen von Verbindungen gehören. 2. Daß viele Narkotika den Körper vollkommen unverändert verlassen, ohne ihrerseits irgendwelche Veränderungen in ihm zu hinterlassen. Das führte zu dem Schluß, daß die Wirkung der Narkotika von der Bildung sehr loser Verbindungen mit den Zellbestandteilen abhängt. Nach der Meinung des Verf. handelt es sich um Lipoide. Für jede Tierart beziehungsweise Zellenart existiert eine gewisse Minimumkonzentration, die im umgebenden Medium erreicht werden muß, in Luft oder Wasser, wenn Narkose eingeleitet und aufrecht erhalten werden soll. Bei Wassertieren kann diese Grenzkonzentration für beide Phasen leicht bestimmt werden. Die verwendete experimentelle Methode bestand darin, daß man die Grenzkonzentration für eine Anzahl verschiedener Narkotikas bestimmte. Das Problem besteht nun darin, die Natur jenes Zellbestandteiles zu entdecken, mit denen das Narkotika eine Verbindung eingeht. Es gibt kaum eine andere Möglichkeit als die bei der Grenzkonzentration an verschiedenen Orten der Zelle herrschende Konzentration des Narkotikums zu bestimmen: an der Grenzfläche, im Albumin, in den Fetten und schließlich in den höheren Alkoholen der Fettreihe vom Cholesterintyp. Als Modell für letztere Substanz wurde Oleinalkohol gewählt. Die Versuche ergaben folgendes: Zwischen der Wirksamkeit eines Narkotikums und seiner Oberflächenaktivität besteht kein Zusammenhang. Anderseits ist die Konzentration im Oleinalkohol beinahe konstant. Man kann daher folgendes sagen: Die Narkose beginnt, wenn irgend ein chemisch indifferenter Stoff in den Lipoiden der Zelle eine gewisse molare Konzentration erreicht hat. Diese Konzentration hängt von der Natur des Tieres beziehungsweise der Zelle ab, ist jedoch unabhängig von der Natur des Narkotikums.

A. J. Clarc (21) führt zu dem Thema der Narkose folgendes aus: Der Zusammenhang zwischen der Konzentration der Narkotika und ihrer Wirkung ist in vielen Fällen linear. In homologen Reihen Alkohole, Urethane usw. wächst die pharmakologische Aktivität oft auf das dreifache bei Verlängerung der Kette um ein C-Atom. Z. B. ist das Verhältnis der zur Erzeugung der Narkose an Kaulquappen benötigten Konzentrationen von Äthyl- und Dezylalkohol 33000. Führer maß die isonarkotische Konzentration von Alkohol und n-Heptylalkohol an 23 verschiedenen in Wasser lebenden Tierarten und fand, daß das Verhältnis $C_2H_5OH/C_7H_{15}OH$ von 2,98 bis 4,57 variierte. Das Verhältnis der letalen Wirkungskonzentration von Äthyl- und Heptylalkohol beträgt für Bakterien ungefähr 3,3. Der Autor findet folgendes Verhältnis für die isokapillare Konzentration: $C_2H_5OH/C_7H_{15}OH = 3,3$, $C_2H_5OH/C_{10}H_{21}OH = 3,0$. Vergleicht man jedoch verschiedene homologe Reihen, so findet man keine Proportionalität zwischen Narkosewirkung und Kapillarität. Z. B. ist das Verhältnis der isokapillaren Konzentrationen von n-Amylalkohol und Chloralhydrat gleich 20, während das Verhältnis ihrer isonarkotischen Wirkung gleich 1 ist. Die Beziehung zwischen der Konzentration eines Narkotikums und den Grad der Hemmung der Aktivität eines Enzyms ist ebenfalls in vielen Fällen linear. Z. B. Invertase, Serumlipase. Der Autor erklärt die auffallende Ähnlichkeit der Konzentrationsbeziehung von Narkotika, die auf so verschiedene Systeme wie gereinigte Enzyme und das zentrale Nervensystem der Katze wirken, durch eine ähnliche Hypothese wie Winterstein, nämlich, daß die Absorption von Narkotika an einer Oberfläche gewöhnlich nach der Formel von Langmuir vor sich geht und daß eine exponentielle Abhängigkeit zwischen der Konzentration und der absorbierten Menge besteht. Wenn mehr als die halbe totale mögliche Absorption nötig ist, um eine vollständige Hemmung der Reaktion herbeizuführen, dann drückt sich dies durch eine exponentielle Beziehung zwischen Konzentration und Aktion aus. Wenn dagegen die volle Aktion hervorgerufen wird, wenn die Oberfläche weniger als halb gesättigt ist, dann nähert sich die Konzentrationswirkungskurve einer linearen Beziehung, obwohl sie in Wirklichkeit den Teil einer exponentiellen Kurve darstellt. Verf. erklärt sich auf Grund der vorgetragenen Tatsachen für die Absorptionshypothese. Jedoch können die meisten Tatsachen auch durch die Annahme erklärt werden, daß sich die Drogen lösen und die Zell-Lipoide verändern.

Über Struktur und Permeabilität künstlicher Membranen führte K. H. Meyer (23) folgendes aus. Bis zum heutigen Tage stellte man sich die Membranen als von Poren durchsetzte Wände vor, die positiv oder negativ geladen sind. Von diesen Wänden nahm man an, daß sie fähig sind, Ionen zu absorbieren. An Stelle solch eines Modells setzte der Verf. ein Netzwerk von Hauptvalenzketten mit hydrophoben und hydrophylen Gruppen in Seitenstellung. Unter diesen Gruppen sind die ionisierbaren saueren und basischen Gruppen besonders erwähnenswert. Man betrachte eine Membran, die aus einer saueren hochmolekularen Substanz besteht. Die Karboxylgruppen seien durch Metallionen neutralisiert. Die Membran besitzt dann fixierte Anionen und bewegliche Kationen, diese können daher durch die Membran durchwandern, falls sie von der anderen Seite her ersetzt werden. Die Membrane ist daher für Kationen durchlässig. Die Konzentration der fixierten Anionen in Grammäquivalenten pro Liter der eingesaugten Substanz, ist für jede Membran charakteristisch, sie heißt die Selektivitätskonstante und wird mit *A*

bezeichnet. Taucht man die Membrane in eine Salzlösung, so wirkt sie so, wie eine durch zwei ideale Donnan-Membranen, durch welche das fixierte Ion nicht diffundieren kann, begrenzte Lösung. Wenn ein Strom durch die Membran hindurchgeht, so wird er von den zwei Arten in ihr vorhandenen beweglichen Ionen transportiert werden. Das Verhältnis n_K/n_A zwischen der Zahl der Kationen und Anionen, welche die Membran passieren können, kann auf dieselbe Art bestimmt werden wie die Überführungszahlen. n_K/n_A hängt von der Zahl und der Geschwindigkeit der bewegten Ionen ab. Die Zahl ist abhängig von der Konzentration der Ionen in der umgebenden Flüssigkeit. Es gilt für einen 1,1 Elektrolyten $c^2 = y(y + A) \cdot c$-Konzentration des Elektrolyten in der umgebenden Flüssigkeit, y-Konzentration der Kationen in der Membran. Man erhält für $\frac{n_K}{n_A} = \frac{U_K}{U_A}\frac{(y+A)}{y} = \frac{U_K}{U_A} x \frac{\sqrt{4c^2+A^2}+A}{\sqrt{4c^2+A^2}-A} = \frac{U_K}{U_A} x R \cdot U_K$ und U_A Wanderungsgeschwindigkeiten von Kation und Anion. Die Abhängigkeit des Verhältnisses n_K/n_A von der äußeren Konzentration war schon lange bekannt, aber bisher unerklärt. Ionenselektivität ist jedoch nicht der einzige Faktor, welcher die Ionendurchlässigkeit regelt. Es kann auch eine Siebwirkung stattfinden. Schließlich spielt die Löslichkeit in der Membran auch eine Rolle. Die vollkommene Gleichung wird daher lauten:

$$\frac{n_A}{n_K} = \frac{U_K}{U_A}\frac{\sqrt{4c^2 l_K l_A + A^2} + A}{\sqrt{4c^2 l_K l_A + A^2} - A},$$

U_K/U_A ist das Verhältnis der Ionengeschwindigkeiten in der Membran unter dem Einfluß des Siebeffektes, l_K und l_A die Teilungskoeffizienten zwischen der Membrane und dem Wasser. Die zwei hauptsächlichsten Eigenschaften der Membrane, ihre Siebwirkung mit Bezug auf verschiedene Ionen und ihre Selektivitätskonstante, können durch Messung der Überführungszahlen bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt werden. Am besten geeignet ist die potentiometrische Methode. Das Potential, das sich einstellt, wenn die Membrane zwei Lösungen desselben Salzes aber verschiedener Konzentration trennt, wird gemessen, die absoluten Konzentrationen werden so geändert, daß ihr Verhältnis konstant bleibt. Wenn keine Ionenselektivität vorhanden ist, wird das Potential nur von dem Verhältnis U_K/U_A bestimmt, welches Verhältnis von der absoluten Konzentration abhängt. Je größer der Wert von A, um so stärker wird die Ionenselektivität ausgeprägt sein. A und U_K/U_A können entweder rechnerisch oder graphisch ermittelt werden. Wie von der Theorie vorausgesagt, waren alle Membranen hochmolekularer Substanzen, die Karboxylgruppen enthielten, für Kationen durchlässig. Umgekehrt konnte in allen für Kationen durchlässigen Membranen saure Gruppen nachgewiesen werden. Es wurden einige synthetische Membranen untersucht. Azetylzellulose mit Wasser koaguliert, $A = 0$ keine Selektivität, keine Siebwirkung. Besonderes Interesse beanspruchen die amphoteren Membranen. Bei einem p_H oberhalb des isoelektrischen Punktes ist die Membran für Kationen durchlässig, unterhalb des isoelektrischen Punktes ist sie es für Anionen. Flüssige Membranen enthalten keine fixierten Ionen, sie können daher keine Ionenselektivität zeigen. Nichtsdestoweniger kann sich die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in Ölen sehr von der in Wasser unterscheiden, wahrscheinlich infolge der Addition des Ions an das Lösungsmittel. So wird z. B. in Anilin die Geschwindigkeit des H^+ und des OH' sehr verkleinert. Für Apfelschalen findet man ein A von 0,08.

Über die Herstellung von Kollodiummembranen mit abgestufter Porosität sprach W. J. Elford (26): Die Membranen werden nach dem Verfahren des Verf. aus einem Lösungsmittelgemisch von Äther, Alkohol, Azeton und Amylalkohol ausgefällt. Die Porosität der entstehenden Membran ist abhängig von der Zusammensetzung des Lösungsmittels und der Schnelligkeit des Verdunstens. Die so hergestellten „Gradocol-Membranen" werden als Ultrafilter verwendet, und man kann mit ihrer Hilfe die Teilchengröße disperser Systeme feststellen. Ein Ultrafilter kann man nicht einfach mit einem Sieb vergleichen. Die Poren der Membran sind ungefähr 100—10000mal so lang als weit, und da ihr Durchmesser von mikroskopischen bez. von ultramikroskopischen Dimensionen ist, kann man die Oberflächengleichgewichte nicht mehr vernachlässigen. Unter gewöhnlichen Umständen werden solche Gleichgewichte den Filtrationsprozeß beherrschen. Zusammensetzung und das p_H des Mediums, in dem die Suspension aufgeschwemmt ist, der Filtrationsdruck, die Konzentration der dispersen Phase sind für den Verlauf der Filtration von Wichtigkeit. Versuche mit Virusarten und Proteinen haben gezeigt, daß besonders günstige Bedingungen für die Filtration erhalten werden, wenn man Hartley's Nährlösung mit einem p_H von 7,6 als Suspensionsmittel verwendet. Diese Flüssigkeit ist ein Extrakt von verdautem animalischem Gewebe und enthält eine kapillaraktive Verbindung, welche die Eigenschaft hat, die Absorption auf ein Minimum zu reduzieren und so den Durchtritt der suspendierten Partikeln durch das Filter zu erleichtern. Wählt man in allen Fällen jene Bedingungen, die für die Filtration geeignet erscheinen, so wird der sogenannte Filtrationsendpunkt dadurch bestimmt, daß man die Suspension durch Membranen filtriert, die fortschreitend kleinere Poren haben, so lange, bis die Grenzporosität gerade klein genug ist, damit die ganze suspendierte Phase zurückgehalten wird. Führt man die Filtration mit Suspensionen von bekannter Teilchengröße aus, so kann man einen Faktor F bestimmen, der die Berechnung der Größe der Suspension aus der Porengröße des Filters nach der Formel $p = Fxd$ gestattet. Verf. fand für einen Porendurchmesser von 10 bis 100 mμ, 100—500 mμ, 500—1000 mμ, für F, 0,33 bis 0,50, 0,50—0,75, 0,75—1,0.

Über die Theorie der Membrangleichgewichte gab G. S. Adair (27) einen Überblick. Die von Gibbs, Donnan und Guggenheim aufgestellten Gleichgewichtskriteria werden diskutiert. Um die von obigen Autoren abgeleiteten Gleichungen zu vereinfachen, werden die Funktionen $[v_1] = v_1^*[1 - {}^1/_2 K_1 (P' + P'')]$, v_1^*-Volumen, das von einem Mol S_1 eingenommen wird, K_1 die Kompressibilität von S_1 in einer sehr verdünnten Lösung. P' und P'' Druck von S_1 und S_2, und $h_1 = [P' - P''][v_1]/RT$ definiert. Es wird weiter gezeigt, daß gewisse Ausdrücke, die gewöhnlich in den vereinfachten Formeln für die Membrangleichgewichte weggelassen werden, bei hohen Drucken oder in Systemen, in denen große Moleküle durch die Membran diffundieren können, von Bedeutung werden. Die Theorie der Membrangleichgewichte wurde auf die Dialyse angewendet. Die Geschwindigkeit der Entfernung einer diffusiblen Verunreinigung aus einer kolloiden Lösung L', die in einer von reinem Wasser eingeschlossenen Membran

enthalten ist, wird teilweise durch den Verteilungskoeffizienten $r_n = \frac{[S_n]'}{[S_n]''}$ bestimmt.

$$-\frac{d[S_n]'}{dt} = [S_n]_{c'}\left(\frac{1}{r_n}\right) k_n,$$

$[S_n]$ die Konzentration der diffusiblen Verunreinigung, k_n eine Konstante. Unter dieser Annahme ist der reziproke Wert des Verteilungsverhältnisses r_n ein Maß für die Geschwindigkeit der Dialyse. r_n ist direkt proportional dem Volumen des Dialysates, welches dieselbe Menge der Substanz S_n enthalten würde wie sie in einem Volumen der Lösung L enthalten ist. Diese Volumina sind in der 4. Spalte der Tabelle I angegeben.

Tabelle I.

Molarität in L'	Flüssigkeit die L' umgibt	Dialysegeschwindigkeit	Volumen des Dialysates
Na 0,002	H_2O	0,0050	280,0
Na 0,004	H_2O	0,0040	270,0
Na 0,006	H_2O	0,0040	220,0
Ca 0,003	H_2O	0,0005	1800,0
Na 0,006	KCl 0,06	0,9500	1,05
Ca 0,003	KCl 0,06	0,9000	1,1

Die Berechnung wurde unter der Annahme ausgeführt, daß eine Lösung von Hämoglobin, ungefähr 0,002 molar, mit Natrium oder Kalziumhydroxyd verunreinigt ist. Die Molarität der Hydroxyde ist in der ersten Spalte angegeben. Die Zahlen in der Tabelle I geben eine ungefähre Idee von den Mengen destillierten Wassers, die für die Dialyse benötigt werden. Falls die Membran ungefähr 3 ccm Proteinlösung enthält, braucht man ca. 3 Liter Wasser, um die Hälfte des Na und ca. 18 Liter, um die Hälfte des Ca zu entfernen. Die wichtigste von der von der Tabelle angezeigte Tatsache ist, daß der Ersatz des Na oder Ca durch ein anderes Ion, z. B. K, viel rascher vor sich geht als der Reinigungsprozeß durch destilliertes Wasser. Man sieht, daß 10 ccm KCl-Lösung mehr Na aus der Lösung entfernen als 2 Liter destillierten Wassers.

E. Manegold (33) diskutiert die Wirksamkeit der Filtration, der Dialyse, der Elektrolyse und ihrer Kombinationen beim Reinigungsprozeß. Er kommt zu folgenden Resultaten: Der Beitrag der Elektrolyse zu dem Reinigungsprozeß durch Filtration oder Dialyse ist nur dann wesentlich, wenn die verwendete Stromstärke groß ist, im Vergleich zu den vorhandenen Elektrolytverunreinigungen. Da man in der Regel starke Stromstärken nicht anwenden kann, so hat die Elektrolyse in Verbindung mit den beiden anderen Prozessen nur Zweck, wenn die vorhandene Elektrolytkonzentration klein ist. Je größer die Partikeln des zu reinigenden Sols sind, eine um so gröbere Membran kann man bei der Filtration benutzen, um so größer ist daher auch der Reinigungseffekt bei der Filtration unter Druck. Bei Hydrosolen von sehr kleiner Partikelgröße müßte man sehr feine Membranen verwenden. In solchen Fällen wird Dialyse schneller zum Ziel führen als Filtration, außer man verwendet sehr hohe Drucke.

J. Schulmann (28) und E. K. Rideal (24) untersuchten die Assoziationen und Wechselwirkungen zwischen großen Molekülen. Sie bedienten sich bei ihren Untersuchungen der Methode der Messung der Oberflächenpotentiale und der Oberflächendrucke. Diese Assoziationen finden zwischen den entsprechenden hydrophoben und den polaren Gruppen der Moleküle statt. Sie sind nicht von wahrer chemischer Natur, denn falls sie aus einer äquimolekularen Mischung ausfallen, zerfallen sie für gewöhnlich in ihre Komponenten. Obwohl in Lösung sehr labil, sind sie doch stabil, falls sie in orientierter Form auf Oberflächen vorhanden sind. Der Grad der Assoziation ist gegen kleine Änderungen des elektrischen Momentes der assoziierenden polaren Gruppen sehr empfindlich. Diese Änderung kann durch Größe und Stellung benachbarter polarer Gruppen, dem p_H der wässerigen Lösung und der Temperatur hervorgerufen werden. Die Natur der assoziierenden hydrophoben Gruppe des Moleküls spielt ebenfalls eine große Rolle. Wenn man unter eine Schicht orientierter Moleküle, die aus einem hydrophoben Schweif und einer polaren Gruppe, dem Kopf bestehen, ähnliche Moleküle in die draunterliegende Lösung einspritzt, können folgende Änderungen eintreten: Erstens, wenn eine Assoziation der polaren Gruppen stattfindet, dann werden die injizierten Moleküle am Film adsorbiert. Dies hat eine Änderung des Oberflächenpotentials, aber keine Änderung des Oberflächendrucks zur Folge. Findet eine Assoziation zwischen beiden Gruppen statt, so kann das injizierte Molekül den Film durchdringen. Da sich bei diesem Vorgang die Anzahl der Moleküle im Film verdoppelt, wird der Oberflächendruck erhöht. Da die Stabilität eines gemischten Films assoziierender Moleküle viel größer ist, als die eines Filmes der aus den reinen Komponenten besteht, können bei der Durchdringung große Änderungen im Oberflächendruck beobachtet werden (50—60 Dyn/cm). Eine starke Wechselwirkung kann man bei den Aminen beobachten. Ein Aminfilm auf einer Lösung ($p_H = 2$) bildet, wenn er in äquimolekularen Mengen mit einer Fettsäure mit langer C-Kette gemischt wird, einen sehr starken und soliden Film. Ein sehr gutes Beispiel für den Effekt kleiner Veränderungen des Dipols wird durch das Phänomen der Filmdurchdringung dargestellt. Wenn 1 mg von Na-Zetylsulphat in 30 ccm einer Lösung von $p_H = 7{,}2$ unter einen Film von Cholesterol, der auf 10 Dyn/cm komprimiert worden ist, eingespritzt wird, kann man einen sofortigen scharfen Anstieg des Oberflächendrucks beobachten. Vertauscht man den Alkohol-Dipol im Cholesterol mit dem eines Esters, so beobachtet man bloß eine sehr reduzierte Durchdringung (Änderung des Oberflächendruckes 18 Dyn pro cm). Verff. kommen auf Grund von Untersuchungen der verschiedensten Stoffe zu folgendem Schluß: Substanzen, welche die Fähigkeit haben, rote Blutkörperchen zu hämolysieren, können mit Proteinen gemischte Filme bilden. Jene Stoffe, welche an Proteinfilmen nur adsorbiert werden, rufen Agglutination der roten Blutkörperchen hervor.

Über die Eigenschaften von Proteinfilmen sprach E. Gorter (29). Proteinfilme auf Wasser breiten sich so aus, daß die polaren Gruppen gegen die Wasseroberfläche gewendet sind, während die hydrophoben Gruppen in die Luft gerichtet sind. Die Dicke solch eines Proteinfilmes beträgt ca. 10 Å, während nach Messungen Svedberg's der Radius eines Kugelmoleküls 22,5 Å beträgt. Diese Differenz muß einer Entfaltung des Kugelmoleküls zugeschrieben werden. Es ist eine strittige Frage, ob dieser Entfaltungsprozeß von einer Denaturation begleitet ist. Da ein

Molekül der sich ausbreitenden Substanz aus einem löslichen und unlöslichen Teil besteht, kann man voraussagen, daß das lösliche Protein teilweise denaturiert wird. Experimente zeigen, daß Pepsin und Trypsin von der Wasseroberfläche entfernt werden können, ohne mehr als 20 Proz. ihrer Aktivität einzubüßen. Neurath hat bewiesen, daß hitzedenaturiertes Ovalbumin sich nicht ausbreitet. Spuren von Pepsin können diese Ausbreitungstendenz wieder herstellen. Ein monomolekularer Film von Protein beeinflußt die Potentialdifferenz zwischen dem Wasser, auf dem er ausgebreitet ist, und der Luft, welche durch ein radioaktives Präparat leitend gemacht worden ist. Der Potentialsprung ist in der Größenordnung von 300—450 Millivolt. Seine Messung über die ganze Oberfläche des Films erlaubt die Kontrolle seiner Homogenität. Unterschiede im p_H des Wassers beeinflussen die Potentialdifferenz stark. Die Ausbreitungstendenz von Proteinen auf Wasser wird vor allem durch die Ionisation von NH_3 und Karboxylgruppen erschwert. Alles was die Ionisation verhindert, erhöht die Ausbreitungstendenz. Wenn man Elektrolyte in genügender Menge zu Wasser, in Gegenwart von Proteinen, dazugibt, so breitet sich das Protein beinahe augenblicklich aus, auch bei einem p_H, bei dem sich sonst in Abwesenheit von Elektrolyten kein Film bildet. Positive Ionen haben einen Effekt an der alkalischen Seite vom isoelektrischen Punkt, und negative Ionen an der saueren. Zweiwertige Ionen haben einen ausgesprocheneren Einfluß als einwertige, und dreiwertige sind noch aktiver. Komplexe Proteine erhält man durch Zufügung von zweiwertigen Säuren oder Aminen, die an die NH_3- oder COO-Gruppen angelagert werden. Z. B. wird durch Zugabe des Ovalbumins—Tartrazin-Komplexes das Säure—Ovalbumin in eine Substanz umgewandelt, die sich wie eine Fettsäure benimmt. Vergleicht man Insulin und den Insulin—Klupein-Komplex, so bemerkt man, daß die Ausbreitungstendenz auf der alkalischen Seite durch das Verschwinden freier COO-Gruppen erhöht ist. Die einfachen Proteine, wie z. B. Klupein, breiten sich nicht aus, weil die nach oben gekehrte Fläche des Films zu viele NH_3-Gruppen enthält und daher löslich ist. Andere Proteine breiten sich wiederum nicht aus, weil die dem Wasser zugekehrte Oberfläche zu wenig freie polare Gruppen enthält.

Über die Struktur von Proteinfilmen sprach J. S. Mitchel (30). Verf. versucht die makroskopischen Eigenschaften von monomolekularen Proteinschichten, die auf einer Wasseroberfläche ausgebreitet sind, mit der chemischen Struktur und der molekularen Konfiguration, wie sie sich aus den Daten der Röntgenstrahlkristallographie und den Experimenten an monomolekularen Schichten einfacher Verbindungen ergibt, in Einklang zu bringen. Monomolekulare Filme dreier Verbindungen, Weizengliadin, Zein und Insulin, deren Hydrolysenprodukte beinahe vollständig bekannt sind, werden mittels der Methode des Oberflächendruckes, vervollkommt durch die Beobachtung der Grenzpotentiale und der Dunkelgrundmikroskopie, geprüft. Die Eigenschaften der monomolekularen Schicht, die durch Aufgießen aus einer Lösung gewonnen werden, variieren mit der Konzentration der verwendeten Proteinlösung und erreichen bei Konzentrationen von 0,01—0,001 Proz. Grenzwerte. Wirklich homogene monomolekulare Schichten, 1,6—3,8 Å Dicke, wurden durch Aufgießen aus einer 0,01 proz. Lösung erhalten. Im Falle des Gliadins sind die so dargestellten Schichten identisch mit denen, die durch Ausbreitung der festen Substanz erhalten werden (Methode Hughes und Rideal). Die am meisten charakteristischen Eigenschaften sind die Grenzfläche und die Grenzfläche bei hohen Drucken. Der letztere entspricht der Beendigung des Prozesses der Trennung der polaren und unpolaren Seitenketten unter und oberhalb der Hauptketten, so daß die monomolekulare Schicht im Gebiete der hohen Drucke eine dreifache Struktur hat. Außerdem scheint eine Faltung der Hauptketten stattzufinden, und es wird angenommen, daß koordinierte Wasserstoffbindung zwischen den Peptidgruppen nebeneinander liegender Hauptketten stattfindet.

Über die Aktivationsenergie der Diffusion durch künstliche und natürliche Membranen sprach J. F. Danielli (31). Bei der Diffusion durch Membranen begegnet das eindringende Ion oder Molekül Potentialschwellen. Diese Potentialschwelle kann nur übersprungen werden, wenn der eindringende Körper eine Minimumenergie besitzt, die größer als $^1/_2\, m\, v^2$ ist. Daraus berechnet man die Geschwindigkeit des Eindringens zu

$$R = \frac{N_0}{2\,\nu}\sqrt{\frac{2\,kT}{\pi\, m}}\, e^{-\frac{m\,v^2}{2\,kT}}$$

Der Temperaturkoeffizient der Durchdringungsgeschwindigkeit wird durch

$$Q_{10} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}\, e^{\frac{m\,v^2}{2\,k}\left(\frac{10}{T_1\,T_2}\right)}.$$

Aus jeder dieser Gleichungen kann man $^1/_2\, m\, v^2$ berechnen, welcher Wert die Höhe der Potentialschwelle darstellt. Mißt man für die durch die Membran ein- und austretenden Moleküle die Aktivationsenergie ($^1/_2\, m\, v^2$), so hat man ein Maß für die Membranasymmetrie. Z. B. beträgt für die Eier von Arbacia die Differenz dieser beiden Energien 4000 cal. Das bedeutet, daß die Membrane Konzentrationsdifferenzen aufrecht erhalten kann, indem sie die Wärmeenergie der Umgebung ausnutzt.

Literaturverzeichnis.

1. A. Krogh, Tierische Membranen. S. 104.
2. W. Stiles, Die Konstitution von Pflanzenzellmembranen. S. 99.
3. A. Keys, Die scheinbare Durchlässigkeit der Kapillarmembranen des Menschen. S. 104.
4. E. Harvey, Methoden zur Messung von Oberflächenkräften an lebenden Zellen. S. 103.
5. E. Ponder, Die physikalische Struktur der Membrane der roten Zellen, mit besonderer Berücksichtigung ihrer Gestalt. S. 102.
6. W. Wilbrandt, Eine Beziehung zwischen der Permeabilität der roten Zelle und ihrem Stoffwechsel. S. 102.
7. M. Maizels, Die Durchdringbarkeit der menschlichen Erythrozyten durch Anionen und Kationen. S. 102.
8. K. S. Cole, Elektrische Impedanz der Membranen von Seeigeleiern. S. 100.
9. A. Keys, Die Eigenschaften der Kiemenmembranen der Fische. S. 104.
10. R. Collander, Die Durchdringbarkeit des Pflanzenprotoplasmas durch Nichtelektrolyte. S. 100.
11. L. R. Blinks, Elektrischer Beweis der Natur und der Veränderungen in großen Pflanzenzellen. S. 100.

12. W. J. V. Osterhout, Die Protoplasmaoberfläche in gewissen Pflanzenzellen. S. 100.
13. S. C. Brooks, Selektive Akkumulation mit Berücksichtigung des Ionenaustausches beim Protoplasma. S. 101.
14. F. C. Steward, Salzakkumulation in Pflanzen, die Rolle des Wachstums und des Stoffwechsels. S. 101.
15. S. L. Cowan, Das Ruhepotential des Muskels und der Nerven und die Depolarisation durch verschiedene Agenzien. S. 105.
16. H. Rosenberg, Die physikochemische Basis des Elektrotonus. S. 106.
17. J. Z. Joung, Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Nervenfasern und die Natur des synaptischen Kontaktes. S. 106.
18. R. B. Dean und O. Gatty, Die bioelektrischen Eigenschaften der Froschhaut. S. 106.
19. W. F. Floyd und C. A. Keele, Einige Beobachtungen über das Hautpotential am Menschen. S. 106.
20. K. H. Meyer, Der Ursprung der bioelektrischen Erscheinungen. S. 105.
21. A. J. Clarc, Die Wirkung der Narkotika auf Enzyme und Zellen. S. 107.
22. K. H. Meyer, Beitrag zur Theorie der Narkose. S. 107.
23. K. H. Meyer, Künstliche Membranen, ihre Struktur und Permeabilität. S. 107.
24. K. Rideal, Faktoren der Membranpermeabilität. S. 109.
26. W. J. Elford, Prinzipien der Herstellung von Membranen definierter Porosität. S. 108.
27. G. S. Adair, Die Theorie der Membrangleichgewichte. S. 108.
28. J. H. Schulmann, Struktur in Beziehung zu lebenden biologischen Funktionen. S. 109.
29. E. Gorter, Proteinfilme. S. 109.
30. J. S. Mitchell, Die Struktur von monomolekularen Proteinschichten. S. 110.
31. J. F. Danielli, Die Aktivationsenergie der Diffusion durch natürliche und künstliche Membranen. S. 110.
32. S. Tchakhotine, Strahlung, Zellpermeabilität und kolloide Veränderungen. S. 103.
33. E. Manegold, Die Wirksamkeit der Filtration, der Dialyse, der Elektrolyse und ihrer Kombinationen beim Reinigungsprozeß. S. 109.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Fricke, H., und H. J. Curtis, **Die Bestimmung der Oberflächenleitfähigkeit aus Messungen an Suspensionen kugelförmiger Teilchen.** (J. physik. Chem. **40**, 715, 1936.)

Sind in einem wässerigen Elektrolyten kolloide Teilchen eines nichtleitenden Materials dispergiert, so setzt sich die elektrische Leitfähigkeit eines solchen Systems zusammen aus der normalen elektrolytischen des Dispersionsmittels und der Oberflächenleitfähigkeit der Teilchen. Letztere kann bei hinreichend kleiner Teilchengröße so groß werden, daß die Gesamtleitfähigkeit des Systems größer wird als die des homogenen reinen Elektrolyten. Die Oberflächenleitfähigkeit, herrührend von den Ionen der diffusen Doppelschicht, ist theoretischer Berechnung zugänglich, wenn das elektrokinetische Potential der Teilchengrenzfläche, die Ionenbeweglichkeit und -konzentration bekannt sind. Die Verfasser vergleichen für Lösungen von Kaolin- und Glasteilchen in anorganischen Elektrolyten die gemessene Leitfähigkeit mit der berechneten. Die Teilchengröße wird nach zwei verschiedenen Methoden übereinstimmend zu 0,6—3,4 μ bestimmt. Zur Vermeidung von Fehlereinflüssen werden die Substanzen sorgfältig zur Messung vorbereitet durch gründliches Waschen in aqu. dest. Die Leitfähigkeitsmessung wird mit Wechselstrom von $^1/_2$ bis 100 kHz durchgeführt. Es ergibt sich keine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, indem mit steigender Frequenz die gemessene Leitfähigkeit mehr und mehr größer wird als die berechnete. Verfasser schließen daraus auf einen weiteren noch vorhandenen Mechanismus des Stromtransportes außer dem in der Rechnung berücksichtigten in der diffusen Doppelschicht. Als solchen vermuten sie eine mit Polarisationsvorgängen verknüpfte gemischt kapazitivchemische Leitfähigkeit der festen Teilchenoberfläche selbst. H. Schfr.

Baly, E. C. C., und W. P. Pepper, **Adsorption von Aluminiumhydroxyd durch Kieselgur.** (Nature, London **136**, 28, 1935.)

Wenn Aluminiumhydroxyd in Gegenwart von Kieselgur ausgefällt wird, wird es von letzterer rasch adsorbiert unter Bildung eines stabilen Komplexes. Aus Messungen des ζ-Potentials in Abhängigkeit von der adsorbierten Menge folgt in Verbindung mit einer Bestimmung der Oberfläche der Kieselgur, daß ζ ein Maximum von + 75,4 mV erreicht, wenn eine monomolekulare Bedeckung erzielt ist, daß es bis auf + 61,2 mV (Wert für Al-Hydroxyd ohne Kieselgur) sinkt, wenn eine zweite monomolekulare Schicht auf der ersten liegt, und daß es sich bei weiterer Adsorption nicht mehr ändert. Die zweite adsorbierte Molekülschicht hat also schon die gleichen Eigenschaften wie das nicht adsorbierte Al-Hydroxyd, während die erste durch Bildung eines Adsorptionskomplexes aktiviert ist. Es muß sich dabei um sehr selektive Kräfte handeln, da Eisen(III)-hydroxyd von Kieselgur nicht adsorbiert wird. Erbe.

Baly, E. C. C., **Adsorption und heterogene Katalyse.** (J. Soc. Chem. Ind. **55**, 9, 1936.)

An die beim Studium der Adsorption von Aluminiumhydroxyd an Kieselgur (vgl. vorst. Referat) gewonnenen Ergebnisse knüpft der Verf. an und entwickelt auf Grund ganz einfacher Voraussetzungen Vorstellungen, die er zur Erklärung vieler wichtiger Erscheinungen benutzt. Deshalb soll dieser Aufsatz etwas ausführlicher referiert werden.

Der Adsorptionskomplex S^-A^+ entsteht dadurch, daß ein Molekül S der Oberfläche (z. B. Kieselgur) ein oder mehrere Rotations-Vibrationsquanten (Energie $= Q$) an ein adsorbiertes Molekül A (z. B. Al-Hydroxyd) abgibt. Wenn der Adsorptionskomplex durch Zufuhr des gleichen Energiebetrages Q wieder gespalten wird, so entsteht $S+A^+$, d. h. das adsorbiert gewesene Molekül tritt im aktivierten Zustand frei auf. Durch diesen Mechanismus erklärt der Verf. die heterogene Katalyse und die Enzymwirkung und er leitet daraus Formeln für deren Kinetik ab.

Zunächst betrachtet der Verf. den einfachen Fall der Gasadsorption in monomolekularer Schicht. Er berechnet Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeiten der Adsorptionskomplexe und findet durch deren Gleichsetzung eine Formel für den Gleichgewichtszustand, die formell mit der Langmuir'schen Formel identisch ist, ihr aber dadurch überlegen ist, daß sie genaue Aussagen über die Geschwindigkeitsgrößen und über den Temperatureinfluß erlaubt. Sie lautet $k_1 A\,(S-x) = k_2 x e^{-Q/RT}$ (k_1 und k_2 Konstanten, $S =$ Zahl der adsorbierenden Moleküle in der Oberfläche, $A =$ molekulare Konzentration des Gases, $x =$ die im Gleichgewichtszustand bestehende Zahl von Adsorptionskomplexen, $R =$ Gaskonstante, $T =$ absolute Temperatur, Q hat die oben erwähnte Bedeutung).

Heterogene Katalyse findet statt, wenn das in der erwähnten Weise in Freiheit gesetzte aktivierte Molekül eine chemische Reaktion eingeht. Dabei sind zwei Fälle möglich:

a) Die Konzentration der zu adsorbierenden Substanz nimmt durch Verbrauch dauernd ab (z. B. Zersetzung einer gegebenen Menge H_2O_2 an einer Oberfläche). Hier gilt für die Zersetzungsgeschwindigkeit r

$$\frac{A}{r} = \frac{1}{k_1 S} + \frac{A}{k_2 S e^{-Q/RT}},$$

eine Gleichung, die formell mit der von Michaelis übereinstimmt.

b) Die Konzentration der zu adsorbierenden Substanz wird dauernd konstant gehalten (z. B. Überleiten eines konstanten Gasstromes über einen Katalysator). Hier gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit r (nach Logarithmieren)

$$\log \frac{r}{k_1 AS - r} = \log \frac{k_2}{k_1 A} - \frac{Q}{2{,}303\,RT}.$$

Der bei Enzymen vorliegende und auch für die Technik besonders wichtige Fall, daß die katalysierende Substanz auf einem Träger E adsorbiert ist, führt nach Ansicht des Verf. zu einem Adsorptionskomplex $E\text{-}S^-A^{++}$, der durch Energiezufuhr aktivierte Moleküle A^{++} liefert. Die Berechnung dieses Falles führt unter vereinfachenden Annahmen zu einer der vorigen ähnlichen Gleichung, aus der sich ablesen läßt, daß bei Verwendung eines Trägers für den Katalysator die Reaktion bei tieferer Temperatur verlaufen kann als ohne diesen. Dabei gibt es aber eine optimale Schichtdicke. Sie liegt z. B. im Falle der Adsorption an mit Al-Hydroxyd überzogener Kieselgur bei einer einzigen Molekülage Al-Hydroxyd; bei NiO statt Al-Hydroxyd ist eine dreifache Molekülage optimal.

Die entwickelte Adsorptionskomplex-Theorie verlangt stöchiometrische Verhältnisse. Tatsächlich werden $Al(OH)_3$ und H_2O von Kieselgur im Molverhältnis 2:3 adsorbiert.

Daran schließen sich noch einige speziellere Fragen der heterogenen Katalyse. Erbe.

Baly, E. C. C., **Die Adsorption von Gasen und die Gleichung des flüssigen Zustandes.** (Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **160**, 465, 1937.)

Auf der Grundlage seiner Adsorptionskomplex-Theorie (vgl. vorst. Referat) entwickelt der Verf. eine Theorie der mehrschichtigen Gasadsorption. Er nimmt an, daß im Gleichgewicht ein bestimmter Bruchteil r der Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht von aktivierten Gasmolekülen besetzt ist. Diese können ihrerseits Energie abgeben und dadurch verursachen, daß sich der Bruchteil s der ersten Molekülage mit einer zweiten bedeckt. Ebenso kann der Bruchteil t der zweiten Molekülage mit einer dritten besetzt werden usw. Die Gesamtzahl der adsorbierten Gasmoleküle ist dann $r+s+t+\ldots$, wobei r, s, t usw. eine abnehmende geometrische Reihe bilden. In einem gewissen Druckbereich ergibt die Abhängigkeit dieser Summe $r+s+t+\ldots$ vom Gasdruck einen Ausdruck, der formell mit der Freundlich'schen Adsorptionsisotherme identisch ist, letztere hat aber keine physikalische Bedeutung.

Verf. leitet aus seiner Adsorptionsformel eine Grundgleichung für den flüssigen Zustand ab und findet sie an CO_2 zwischen —56 und —26° bestätigt.

Ferner werden Folgerungen abgeleitet für die Adsorptions- und Desorptionswärmen und für den Eintritt einer Chemisorption. Erbe.

Siegert, K., **Die Abhängigkeit der Leistung des Vanadin-Katalysators beim Schwefelsäure-Kontaktprozeß von gasförmigen Verunreinigungen und Aktivatoren.** (Angew. Chem. **50**, 319, 1937.)

Vergiftungserscheinungen, bei denen die grünliche Farbe des Katalysators in grau umschlägt, werden durch CO, H_2 und As_2O_3 hervorgerufen. CO wirkt durch Reduktion von SO_2+SO_3 zu S+COS. Erhöht man die bei 435° liegende günstigste Kontakttemperatur auf 500°, so verbrennt CO fast ganz zu CO_2, und man vermeidet die Schädigung des Kontakts durch CO. Ähnlich günstig wirkt die Temperaturerhöhung auf 500° bei Gegenwart von H_2. Ammoniak stört nicht. Auch bei Arsenik wird die Vergiftung sehr hinausgeschoben, wenn man die Temperatur auf 500° steigert; vorteilhaft wirkt der Zusatz von Alkali zur Kontaktmasse.

Das Vorhandensein von $VO \cdot SO_4$ in der Kontaktmasse ließ sich nicht beweisen. Die Anwesenheit von K oder Ag im Vanadinoxyd ermöglicht aber eine Sulfatbildung, die die Oxydationsgeschwindigkeit in erwünschter Weise erhöht. — Die volle Wirkung des Katalysators setzt erst mit einiger Zeit ein. Mit dem Fortschreiten der Sulfatbildung steigt der Umsatz, indem Oxydations- und Reduktionsgeschwindigkeit erhöht werden. K_2SO_4-Zusatz wirkt besonders fördernd bei 450°. Pr.

Miley, H. A., und U. R. Evans, **Die Passivität von Metallen. VIII.** (J. chem. Soc., London **1937**, 1295.)

Vermutung, daß der Stoff für die Farbgebung auf anoxydiertem Eisen aus γ-Fe_2O_3 besteht, wenn er unterhalb 200° gebildet worden war. Oberhalb 200° besteht er aus α-Fe_2O_3, oberhalb 400° aus Magnetit, oberhalb 575 aus FeO. R. E. Lg.

Tammann, G., **Einwirkungsgrenzen in Mischkristallen.** (Z. anorg. allg. Chem. **234**, 33, 1937.)

Neben eigenen, 20 Jahre dauernden Ätzversuchen und Legierungen werden Ergebnisse beprochen, die

L. Graf (1932) bei der röntgenographischen Untersuchung von mit HNO_3 kurz geätzten Au-Cu-Legierungen erhielt. Bei einer solchen mit 0,25 Mol Au entstand eine geschlossene Goldschicht von 0,5 mμ Dicke. In anderen Fällen ergab sich dagegen jene lockere Struktur, die man nach dem Herauslösen des Cu erwarten sollte. Tammann vermutet, daß die geschlossene Au-Schicht dann entsteht, wenn das Ägens schnell oder bei erhöhter Temperatur einwirkt. Bei langsamer Einwirkung entstehe dagegen die Korrosionsschicht mit dem nach außen hin abnehmenden Au-Gehalt. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Ellis, C., **Das Zuschneiden der langen Moleküle.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1130, 1936.)

Das Studium der Makromoleküle verfolgt zwei Wege: den Abbau der natürlich vorkommenden Stoffe dieser Art und die Polymerisation einfacher Bausteine. Bei spontanen Polymerisationen ist die positive oder negative Katalyse erforderlich, um die Reaktion in der Hand zu halten. Besprechung der verschiedenen Gruppen von Polymeren: Zellulose, Kohlenwasserstoffe, Styrole, Vinylderivate, Kautschuk, gechlorter Kautschuk, elastische kautschukähnliche Stoffe, Alkydharze, trocknende Öle, Phenol-Aldehydharze, Harnstoff-Aldehydharze, eiweißartige Stoffe (Kasein). Pr.

Sameshima, J., und T. Sasaki-Tokyo., **Untersuchungen monomolekularer Filme nach einer Wellenmethode, I und II.** (Bull. Chem. Soc. Japan **11**, 539 u. 547, 1936.)

Verfasser untersuchen das Phänomen der Beruhigung von Wasserwellen durch Ölüberschichtung. Eine elektrisch gesteuerte Stimmgabel erzeugt in einem rechteckigen Trog stehende Wasserwellen. Die Apparatur ist gut geeignet für Vorlesungsdemonstrationen. Nach zwei verschiedenen Methoden (konstante Ölmenge und variable Wasserfläche und umgekehrt) wird die beruhigende Wirkung verschieden dicker Ölschichten untersucht. Nur in einem bestimmten Dickenbereich ergibt sich ein solcher Effekt. Fig. 1

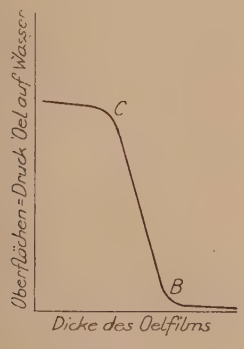


Fig. 1

zeigt die Abhängigkeit des Oberflächendruckes Öl auf Wasser in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Von *B* bis *C* ist der Bereich stärkster Wirkung, denn hier ist jede Wellenbildung auf der Wasseroberfläche mit einer beträchtlichen Vergrößerung des Oberflächendruckes verbunden, da die gewellte Oberfläche einen größeren Flächeninhalt aufweist als die ebene, und somit eine Ölfilmverdünnung eintritt. Der Punkt *B* entspricht dabei der zusammenhängenden monomolekularen Schicht. Die Arbeiten enthalten noch numerische Einzelheiten bezüglich verschiedener Ölsorten. H. Schfr.

Preston, G. D., und L. L. Bircumshaw, **Untersuchungen über die Oxydation von Metallen. IV. Der Oxydfilm auf Aluminium.** (Philos. Mag. J. Sci. [7] **22**, 654, 1937.)

Die bei gewöhnlicher Temperatur entstandene Oxydschicht wurde in strömendem HCl-Dampf bei 200° isoliert. Die Elektronenbeugung ergab amorphes γ-Al_2O_3. Dieses erhielt sich auch beim Erhitzen auf 650°. Bei noch höherer Temperatur wurde es allmählich kristallin. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Astbury, W. T., D. C. Henry, E. K. Rideal und R. K. Schofield, **Kolloidchemie.** (Ann. Rep. Chem. Soc. **28**, 322, 1932).

Drei Fachleute referieren hier unter der Redaktion von E. K. Rideal über die Fortschritte jeweils ihres Spezialgebiets. Auf durchschnittlich 15 Seiten berücksichtigen sie trotz der knappen Fassung eine große Anzahl von Arbeiten. Den besten Einblick gewährt eine kurze Aufzählung der wichtigsten Einzelkapitel:

I. Die Struktur von Fasern, von W. T. Astbury. 1. Allgemeine Kennzeichen. 2. Reversible Umwandlungen in der Faserstruktur. 3. Die allgemeine Theorie der Faserstruktur. 4. Zellulose und ihre Derivate. 5. Natürliche Seide. 6. Tierhaare. 7. Mizellgröße. 8. Proteine. a) Molekulargewicht. b) Denaturierung. c) p_H-Stabilitätsbereich. 9. Mineralfasern. 10. Röntgenuntersuchung der Struktur einer einzelnen Ramiefaser.

II. Elektrokinetische Erscheinungen, von D. C. Henry. 1. Apparate und Methoden. a) Elektrophorese. b) Elektroosmose. c) Strömungspotential. 2. Experimentelle Ergebnisse. a) ζ-Potential und seine chemische und physikalische Beeinflussung. b) Oberflächenleitfähigkeit. c) Elektroviskoser Effekt. d) Elektrokinese und Stabilität kolloider Lösungen. 3. Die Theorie der Elektrokinese.

III. Kolloidchemie der Tone, von R. K. Schofield. 1. Basenaustausch. 2. Permutite. 3. Flockungserscheinungen. Erbe.

Basu, G., und M. Hussain, **Röntgenstrahlen-Studien an elektroniedergeschlagenem Chrom und Gold.** (Indian J. Physics **11**, 219, 1937.)

Bestätigung der Annahme von Barcroft, daß mit fallender Temperatur die Korngröße dieser Metalle kleiner wird. R. E. Lg.

Gurney, R. W., **Theorie der elektrischen Doppelschicht in adsorbierten Filmen.** (Physic. Rev. **47**, 479, 1934.)

Die Natur einer adsorbierten Schicht wird vom quantenmechanischen Standpunkt aus betrachtet. Es werden die Faktoren festgestellt, die Größe und Vorzeichen der Doppelschicht regieren. So läßt sich das Verhalten von Erdalkalimetallatomen auf einer Wolframoberfläche verstehen. Erbe.

Gottschalk, V. H., **Koerzitivkraft des pulverisierten Magnesits.** (Rep. of Invest. N. S. Bureau of Mines. R. I. 3268, 83, 1935.)

Verf. berichtet über Messungen der Koerzitivkraft an Magnesit-Pulvern verschiedenster Korngröße. Die an Material verschiedenster Herkunft gewonnenen Ergebnisse zeigen übereinstimmend, daß die Koerzitivkraft mit abnehmender Korngröße zunimmt, und zwar erweist sie sich als proportional der spezifische Oberfläche (Oberfläche eines Gramms Substanz). Verf. hält die Verallgemeinerung dieses Gesetzes auf andere Mineralien und überhaupt alle pulverförmigen magnetischen Substanzen für ausnahmslos [Warum? Ref.]. H. Schfr.

Wilson, E. O., **Die Plastizität fein gemahlener Mineralien mit Wasser.** (J. Amer. ceram. Soc. **19**, 115, 1936.)

Die Plastizität mit Wasser angeteigter Mineralpulver ist eine wichtige und für die keramische Industrie grundlegende Eigenschaft. Man weiß aber nicht, warum sich die einzelnen Mineralien in dieser Hinsicht verschieden verhalten. Der Verfasser prüfte, ob die Kristallform eine Rolle spielt. Er untersuchte deshalb 20 verschiedene Mineralien bekannter Kristallstruktur, die bis zu einem maximalen Teilchendurchmesser von 2,5 μ naß vermahlen wurden. Sie wurden mit der nötigen Wassermenge zu Probekörpern geformt, diese wurden nach einer Torsionsmethode geprüft. Die wichtigsten Ergebnisse: Die Plastizität beruht auf der Gegenwart stabiler Wasserfilme auf der Teilchenoberfläche. Die Bildung solcher Wasserfilme hängt von der Gestalt und Oberflächenaktivität der Teilchen ab. Mineralien mit vollkommener Spaltbarkeit geben besonders hohe Plastizität, besonders dann, wenn die Struktur blättrig ist. An der Spitze stehen Tonmineralien wegen ihrer größeren Oberflächenaktivität, verursacht durch die OH-Gruppen ihrer Oberfläche. Nicht spaltbare Mineralien ergeben keine Plastizität. Erbe.

Traxler, R. N., **Die Konsistenz konzentrierter Suspensionen.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1011, 1936.)

Die Konsistenz eines dispersen Systems, in dem die dispersen Teilchen in Kontakt miteinander sind, wird von der Teilchengröße und der Gleichförmigkeit der Teilchen beeinflußt. Bleibt das Volumenverhältnis (disperse Phase : Dispersionsmittel) konstant, so wird die Dichtigkeit der Packung geringer, wenn Teilchen sehr verschiedener Größenordnung vorliegen. Die geringere Zahl der Berührungsstellen der dispersen Phase und die zunehmende Dicke des sich einlagernden Dispersionsmittels bewirken eine Abnahme der Konsistenz. — Dieser Sachverhalt wird tatsächlich gefunden bei der Untersuchung von Suspensionen von Quarz- und von Schieferpulver in Asphalt sowie von konzentrierten Emulsionen von Asphalt in verdünnter Seifenlösung. Pr.

Sen, N. B., **Liesegang'sche Ringe in Abwesenheit eines Gels.** (Z. anorg. allg. Chem. **234**, 63, 1937.)

Merkurichloridlösung wird mit Boraxlösung in Röhren von 4,2 und 8,1 mm Durchmesser vorsichtig überschichtet. An eine rote Niederschlagszone schließen sich nach unten die Ringe an. In den weiteren Reagensgläsern treten keine Ringe, sondern nur zickzackförmige Streifen auf, ebenso wenn man umgekehrt Boraxlösung mit Merkurichloridlösung überschichtet. Knöll.

Kruyt, H. R., und J. Oosterman, **Strömungspotentiale am Platin.** (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam Proc. **40**, 404, 1937.)

Die beim Durchströmen von Flüssigkeiten durch Pt-Kapillaren entstehenden Potentiale sind deshalb anderer Art wie die in Quarz- oder Glasröhren, weil die Wandung ein Leiter ist. R. E. Lg.

Campbell, A. N., und A. J. R. Campbell, **Die Kristallisationsgeschwindigkeit von übersättigten Lösungen.** (Trans. Faraday Soc. **33**, 299, 1937.)

Beim Mischen der Lösungen von $BaCl_2$ und Na-Succinat kann eine 15fache Übersättigung des Ba-Succinats erzielt werden. Nach dem Impfen treten um so eher sichtbare Kriställchen auf, je höher die Übersättigung war. Viskositätserhöhung durch Zusatz von Agar vermindert die Kristallisationsgeschwindigkeit. R. E. Lg.

Eirich, F., und H. Mark, **Über Lösungsmittelbindung durch Immobilisierung.** (Papierfabr. **35**, 251, 1937.)

In kolloiden Systemen spielt die direkte Bindung des Lösungsmittels (Adsorption an bestimmten Gruppen der Kolloidteilchen) ihrer Menge nach keine große Rolle. Verdünnte Lösungen solcher Kolloide verraten jedoch durch kinetische und mechanische Anomalien eine starke Lösungsmittelbindung, die demnach von anderer Art sein muß. Man erklärt sie durch porösen Aufbau der Einzelteilchen oder durch deren Zusammenlagerung zu schwammigen oder sperrigen Strukturen, in denen das Lösungsmittel mechanisch festgehalten wird. Dabei gibt es alle Zwischenstufen von lockerer Schwarmbildung über lokkere Netze bis zu Gallerten.

Die Existenz einer solchen mechanischen (hydrodynamischen) Lösungsmittelbindung beweisen die Verfasser durch Modellversuche an idealisierten Systemen, nämlich einer durchbohrten Glaskugel, einem durchbohrten Ellipsoid, zwei Rohren und vier Drahtnetzscheiben abgestufter Maschenweite. Diese Probekörper fielen in einem weiten Rohr durch Maschinenöle abgestufter Zähigkeit, und die Fallgeschwindigkeiten wurden bei verschiedenen räumlichen Lagen der Probekörper während des Fallens gemessen. Die rechnerische Auswertung der Versuche (unter Zugrundelegung vereinfachender Annahmen) ergab eine weitgehende Mitführung der in den Durchbohrungen der Probekörper befindlichen Flüssigkeit.

Es läßt sich schließen, daß eine solche hydrodynamische Lösungsmittelfixierung bei kolloiden Systemen in noch weit höherem Maße stattfinden muß. Durch sie finden viele Phänomene (übergroße Solvatation, Thixotropie, Fließelastizität u. a.) ihre Erklärung, die sich durch die bekannten kurzen Reichweiten molekularer Kräfte nicht erklären lassen. Erbe.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Fraser, A. N., und J. Gibbard-Ottawa (Kan.), **Eine neue Methode zur Herstellung kolloiden Silbers und Goldes mittels kontinuierlich brennender Hochfrequenzentladung.** (Canad. J. Res. **7**, 133, 1932.)

Für die Erzeugung kolloider Metallsuspensionen durch elektrische Dispersion mit dem Lichtbogen erweist sich die mit ungedämpfter Hochfrequenz

(Röhrensender) gespeiste Bogenentladung als sehr geeignet. Besonderes Augenmerk muß dabei auf geeignete Ausbildung der Elektroden gerichtet werden. Flächenelektroden erzeugen störendes Gas in der Entladungsbahn, Stiftelektroden brennen zu schnell ab. 5 mm lange schneidenförmige Elektroden erwiesen sich als besonders geeignet. Der Lichtbogen brennt unter aqu. dest. Es gelingt die Herstellung kolloider Ag-Suspensionen (schwarz, grün, grün-gelb und orange-gelb) ohne Schutzkolloid und von purpurnen Goldsuspensionen mit Gelatine als Schutzkolloid. H. Schfr.

Adair, G. S., und M. E. Adair, **Die Dichten der Proteinkristalle und die Hydratation der Proteine.** (Proc. Roy. Soc. London, Ser. B **120**, 422, 1936.)

Organische Flüssigkeiten verschiedener Dichte, wie sie Retgers 1889 für die Messung der Dichte kleiner Kristalle angewandt hatte, kamen hier nicht in Betracht. Denn die Proteinkristalle können meist nicht ohne schwere Schädigung von den Resten der wässerigen Mutterlauge entfernt werden. Deshalb werden hier wässerige Lösungen von Ammonsulfat und Ammonphosphat ohne und mit Zuckerzusatz bei verschiedener Dichte angewandt.

In allen Fällen war die Dichte der Proteinkristalle geringer als die des entsprechenden wasserfreien Proteins in wässeriger Lösung. Es wird vermutet, daß die Dichteverminderung auf Hydratationswasser zurückzuführen ist. Etwas höher als die Dichte der Kristalle ist die der hitzedenaturierten Proteine. Zucker in der Lösung erhöht etwas die Dichte der Kristalle. [Wohl durch Wasserentzug.]

Die Dichte des kristallisierten Pflanzenglobulins Edestin ist wesentlich höher als die der tierischen Proteine. R. E. Lg.

Kline, G. M., und B. M. Axilrod, **Methoden zur Prüfung plastischer Stoffe.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1170, 1936.)

Diese vom National Bureau of Standards ausgehende Arbeit betont die Notwendigkeit, die Testmethoden zu standardisieren, um bessere Vergleiche der Daten verschiedener Beobachter herbeiführen zu können. — Einige Methoden des Bureaus werden beschrieben: Lichtdurchlässigkeit, Trübheit (photoelektrisches „Hazeometer"), Kratzfestigkeit (Diamantwerkzeug und mikroskopische Beobachtung nach Bierbaum), Kerbfestigkeit („indentation hardness") [Maschnie von Vickers]. Pr.

Koschara, W., **Die Tswett'sche Adsorptionsanalyse (chromatographische Analyse).** (Chem.-Ztg. **61**, 185, 1937.)

Historische Übersicht über das Verfahren. Beschreibung der Bestandteile des Verfahrens: Adsorbens, Adsorptions- und Elutionsmilieu. Anwendungsbeispiele. Beschreibung des Arbeitsganges in seinen Einzelheiten. Über Reindarstellung und Trennung von Substanzen auf chromatographischem Wege. Pr.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Deflandre, G., **Isolierung und Färbung in vitro von gewissen Mikrofossilien des Feuersteins.** (Bull. Soc. franç. Microsc. **5**, 76, 1936.)

Zum Teil sind sie noch als organische Substanz erhalten und können nach Auflösung der SiO_2 in 65 Proz. HF mit Methylenblau angefärbt und mikroskopisch bestimmt werden. R. E. Lg.

Bader, E., **Vanadin in organischen Sedimenten. I.** (Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A **1937**, 164.)

Auf den V-Gehalt des Holothurien- und Ascidienbluts könnte man nur einen kleinen Teil des V-Gehalts dieser Sedimente zurückführen. Der hohe Chlorophyllgehalt weist mehr auf einen pflanzlichen Ursprung dieses Bitumens hin. Die Anreicherung erfolgte erst nach der Ablagerung, wobei nach einer Reaktion mit H_2S Koagulation durch CO_2 erfolgte. R. E. Lg.

Freise, F. W., **Erhärtungsvorgänge und Mineralneubildungen in durch Einwirkung von Pflanzenverfallsäuren im Tropenurwald enstandenem Granitersatz.** (Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A. **1937**, 225.)

Bei 18jähriger Einwirkung von tropischen Moorwässern trat im Laboratoriumsversuch ein weitgehender Zerfall eines Alkalikalkgranits ein. Beim Erhärten der Zersetzungskörper an der Luft wurde zementähnliche Festigkeit erzielt. R. E. Lg.

Postelmann, A., **Die Ursache der Blaufärbung gesteinsbildender Quarze.** (Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **72**, 401, 1937.)

Es ist die Farbe eines trüben Mediums, bedingt durch die Anwesenheit sehr kleiner Rutilnadeln. R. E. Lg.

Haberlandt, H., **Radioaktive Höfe im Fluorit von Striegau.** (S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl., Abt. IIa, **145**, 341, 1936.)

Die Höfe finden sich parallel zu einigen Oktaederflächen nur in der Nähe der Oberfläche, schichtenweise angereichert in Wechsellagerung mit Zonen, welche von dendritischen und faserartigen Farbzeichnungen erfüllt sind. Aus der gegenseitigen Beeinflussung der Höfe wird geschlossen, daß Ungleichmäßigkeiten in der Fluoritgrundmasse mitwirkten.

„Außer den gewöhnlichen radioaktiven Höfen sind vereinzelt auch unregelmäßige, meist größere Entfärbungshöfe in Bleischichten um Gasblasen in Zusammenhang mit Flüssigkeitseinschlüssen zu beobachten, deren Entstehung wahrscheinlich auf Diffusionswirkungen beruhen dürfte."

[Damit ist es nicht ausgeschlossen, daß Diffusionen auch bei der Entstehung der Ringsysteme um die radioaktiven Einlagerungen beteiligt sind. Ref.] R. E. Lg.

Kubiena, W., **Verfahren zur Herstellung von Dünnschliffen von Böden in ungestörter Lagerung.** (Zeiss-Nachr. **2**, 81, 1937.)

Die Feinheit der Poren zwischen den oft kolloiden Bodenteilchen erfordert die Verarbeitung von nur 2—4 mm dicken Täfelchen, die (gegebenenfalls nach einer Vordurchtränkung mit verdünntem Zaponlack) mit einer Säge ausgeschnitten werden. Dann Durchtränkung im Vakuum mit einem auf 170° erhitzten Kollolith. Der Schliff kann nur trocken vorgenommen werden, da sonst zu leicht eine Verlagerung von löslichen oder quellbaren Bodenanteilen erfolgt. R. E. Lg.

Krause, A., Z. Ernst und T. Grześkowiak, **Über die Beschleunigung der Luftoxydation des Eisen-(II)-hydroxyds durch Blei-(II)-hydroxyd bzw. $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen, sowie den gitterrichtenden und gitterstabilisierenden Einfluß derselben.** (Z. anorg. allg. Chem. **234**, 51, 1937.)

Wegen Bildung von dunkelfarbigem Ferroferrit ist die Oxydation des mit Alkaliüberschuß gefällten

Ferrihydroxyds an der Luft unvollkommen. Die Bildung des Ferroferrits, welches das Röntgenspektrum des Magnetits zeigt, beruht darauf, daß entstehendes Metaferrihydroxyd oder γ-Hydroxyd infolge negativer Aufladung sich mit dem verbliebenen Ferrohydroxyd verbindet. Bei Fällung mit überschüssigem Ammoniak sind die Verhältnisse ähnlich. Bei $p_H < 5{,}6$ findet dagegen vollständige Oxydation statt.

Eine vollständige Oxydation in ammoniakalischem Medium erfolgt, wenn auf 1 Mol $Fe(OH)_2$ 0,028 Mol $Pb(OH)_2$ zugesetzt werden. [Von $Mg(OH)_2$ sind 0,60 Mol notwendig.] Bei ansteigender Pb-Menge treten der Reihe nach zuerst ein Fe(II)-ärmeres Ferroferrit nebst geringen Mengen Goethit, dann Fe(II)-freie Eisen(III)-Oxydhydrate, nämlich α-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (Goethit) und schließlich röntgenographisch amorphe Produkte auf. Sie werden also immer feinkörniger. R. E. Lg.

Dücker, A., **Über Strukturböden im Riesengebirge.** (Z. dtsch. geol. Ges. **89**, 113, 1937.)

Die Frostsprengung führt zu einer Anreicherung der Korngrößen von 01,—0,01 mm. Da diese Korngröße auch in den äolischen Ablagerungen vorkommt, wird eine Entstehung derselben durch Frostwirkung angenommen. R. E. Lg.

Currier, L. W., **Bildung der Verdrängungslagerstätten von Flußspat im Illinois-Gebiet.** (Econom. Geol. **32**, 364, 1937.)

Die Hohlräume, welche infolge der Volumenverkleinerung bei der Umsetzung von HF mit Kalken entstehen, werden mit CaF_2 anderer Herkunft ausgefüllt. [Prinzip des eisernen Hutes? Ref.] Dadurch Bänderungen von Flußspat verschiedener Reinheit. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Lepeschkin, W. W., **Untersuchungen über thermo- und photochemische Erscheinungen beim Absterben der Zellen II.** (Protoplasma **28**, 175, 1937.)

Lebende Suspensionen von Rinder- und Pferdeerythrozyten in isotonischer NaCl-Lösung, die keine Wärmebildung aufweisen, bekommen dieses Vermögen nach Aufbewahrung bei 2 bis 4° C ebenso wie durch Saponin- und durch Hypotonie-Hämolyse (Grenzwert bei Verdünnung 1:40). Die Absterbewärme setzt sich aus Todes- und Beschädigungswärme zusammen (erstere vielleicht durch vollständige, letztere durch partielle Zersetzung der Vitaide gebildet) und ist bei Verwendung von Oktylalkohol etwa $2^1/_2$mal so groß wie bei Gebrauch von Saponin. Es werden für die Erythrozyten neben primären Vitaiden durch deren partiellen Zerfall entstehende sekundäre angenommen; letztere sollen die Resistenz gegen schädliche Eingriffe herabsetzen und durch ultraviolettes Licht rücküberführt werden können. —r.

Hauser, W., **Über den Einfluß von Gerbstoffen auf Permeabilität und Osmose.** (Protoplasma **28**, 200, 1937.)

Der osmotische Effekt einer von eiweißartiger Membran eingeschlossenen Traubenzuckerlösung wird durch die Gerbstoffe erhöht. Wahrscheinlich wird die Wegsamkeit der Membranporen durch die Gerbstoffbindung herabgesetzt (Bedeutung der Gerbstoffe in Vakuolen bei Zellen hohen Turgors oder wasserspeichernder Funktion). —r.

Brauner, L. und Mar., **Untersuchungen über den photoelektrischen Effekt in Membranen. I.** (Protoplasma **28**, 230, 1937.)

Asymmetrische Belichtung von Helodea-Blättern ergibt eine zweiphasige Reaktion; die bestrahlte Ableitstelle ist nach negativem „Vorschlag" verschieden stark positiv gegen verdunkelte Stellen. Weil das Endpotential mit der Verdünnung der ableitenden KCl-Lösung wächst, wird die Reaktion mit der Beeinflussung eines präexistierenden Diffusionspotentials gedeutet. An dem in den Modellversuchen als Diaphragma zwischen definierten Konzentrationsketten geschalteten, durch Graphitierung sensibilisierten Pergamentpapier wird das Dunkelpotential durch Belichtung reversibel verändert; die Reaktion steigt mit fallender Wellenlänge steil an. Im einzelnen zeigt sich, daß die Belichtung die Positivität der verdünnteren Lösung um so mehr verringert, je geringer die freie Beweglichkeit der Kationen ist (Ausnahme: $Al^{\cdots}$), daß die Potentialabnahme im Licht der Anionenbeweglichkeit parallel geht. Die Systeme KCl/LiCl und KBr/KJO_3 verhalten sich übereinstimmend. — Folgerungen: Licht verursacht in der Membran eine verringerte Kationen- und erhöhte Anionenbeweglichkeit; letztere wird als Ladungsabnahme der Membrangrenzfläche (primärer Photoeffekt), erstere als Porenverengerung gedeutet (sekundärer Effekt). Mit Ausnahme vom Al-Cl_3, bei dem auch das Anion dem Sekundäreffekt unterliegt, scheint die Permeabilitätsreaktion sonst vom Primäreffekt beherrscht zu werden. —r.

Grönwall, A., **Über die Bedeutung des Verhältnisses zwischen Bluteiweißkonzentration und dem sogenannten kolloidosmotischen Druck.** (Biochem. Z. **276**, 223, 1935.)

Es wird vorgeschlagen, den sogenannten kolloidosmotischen Druck besser als Kolloiddruck zu bezeichnen, da bei dem üblichen Bestimmungsverfahren nicht nur der wahre osmotische Druck der Kolloide, sondern außer ihm noch der Quellungsdruck und ein weiterer Druckanteil, der durch das Membranpotential verursacht wird, gemessen wird.

Zur Untersuchung gelangt ein durch Spontangerinnung gewonnenes menschliches Serum, das durch Verdünnen und Einengen auf verschiedenen Eiweißgehalt gebracht wird. Die Messung des Kolloiddrucks erfolgt im Osmometer 2 nach Krogh und Nakazawa (Biochem. Z. **188**, 241, 1927). Es zeigt sich, daß bei einer Eiweißkonzentration von 1—5 Proz. die Druckzunahme pro Prozent Eiweiß 30—40, zwischen 8 und 9 Proz. 115 und bei Erhöhung von 14 auf 15 Proz. 185 mm H_2O beträgt. Demnach verläuft eine Kurve, bei der der Kolloiddruck in Abhängigkeit von der Eiweißkonzentration aufgetragen ist, anfänglich ziemlich gradlinig, sodann zwischen 4,5 und 9 Proz. Eiweiß gekrümmt und bei den höheren Eiweißkonzentrationen wieder geradlinig, aber sehr viel steiler als bei niederen Konzentrationen. Es wird also durch eine relativ geringe Erhöhung des Eiweißgehaltes über den physiologischen Gehalt hinaus eine sehr erhebliche Steigerung des Kolloiddrucks hervorgerufen, während durch Verdünnen auf unternormale Eiweißwerte nur relativ geringe Drucksenkungen eintreten. Nach Fishberg (J. biol. Chemistry **81**, 1929) soll zwischen dem Kolloiddruck p und dem reziproken Wert der Eiweißkonzentration v die Beziehung $p = e^{a \cdot v}$ bestehen, in der a eine für verschiedene Sera variierende Konstante bedeutet. Diese Formel hat, wie

gezeigt wird, nur für Eiweißkonzentrationen bis 7 Proz., aber nicht für darüberliegende Konzentrationen Gültigkeit.

Die vom Verfasser festgestellten sehr beträchtlichen Kolloiddrucke bei hohen Eiweißkonzentrationen sind von physiologischer Bedeutung bei der Nierenfunktion. Es wird geschätzt, daß der Kolloiddruck des Blutes in den Glomeruli, in den Vasa efferentia und im arteriovenösen Kapillarsystem auf einen Wert von 90 mm Hg ansteigen kann. Wahrscheinlich ist dieser enorme Druckanstieg die physikalische Grundlage für die Rückresorption in die Tubuli. Sch.

v. Moraczewski, W., und T. Sadowski, **Über die Verdrängung der Kationen in der gequollenen Gelatine. Einfluß des Cholesterins und des Lezithins auf die Quellbarkeit.** (Biochem. Z. **276**, 388, 1935.)

Um die Verteilung der Ionen bei der Quellung der Gelatine zu ermitteln, werden je 2 g Trockengelatine mit je 50 ccm einer Elektrolytlösung bestimmter Zusammensetzung versetzt und nach 24stündiger Quellung die nicht eingesaugte Flüssigkeit durch einen Goochtiegel abfiltriert. Nun werden sowohl in der Außenflüssigkeit wie in der gequollenen Gelatine Elektrolytbestimmungen vorgenommen. Bei der Quellung in isotonischen Lösungen von KCl, NaCl und $CaCl_2$ wird gefunden, daß die Verteilung der Ionen zwischen Außenflüssigkeit und Gelatine vom p_H abhängig ist. Saure Reaktion (p_H 2,2—4,0) bewirkt ein geringes Überwiegen der Cl-Ionen in der Gelatine und der Kationen in der Außenflüssigkeit. In alkalischer Lösung sind dagegen die Cl-Werte gleich, während die Gelatine an Kationen erheblich reicher ist. Dieser Befund ist bei der Quellung mit einzelnen Salzen wie Salzmischungen derselbe. Ändert man nach erfolgter Quellung die Zusammensetzung der Außenflüssigkeiten, so findet ein Austausch der Ionen statt. Es kann z. B. je nach der Kationenkonzentration der Außenflüssigkeit K oder Ca aus der Gelatine an die Außenflüssigkeit abgegeben werden oder von ihr aufgenommen werden. Auch eine Änderung des p_H der Außenflüssigkeit verschiebt die Verteilung der Ionen, indem eine kationenreiche Gelatine durch Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration in der Außenflüssigkeit in eine kationenarme umgewandelt oder eine anionenreiche zu einer anionenarmen wird, wenn die zuvor saure Außenflüssigkeit alkalisch wird. Bei sämtlichen Austauschreaktionen bleibt das Gewicht der gequollenen Gelatine und damit die Quellungsgröße unverändert.

Auch durch Zusatz von Cholesterin oder Lezithin zur Außenflüssigkeit ändert sich die Quellungsgröße nicht. Durch Suspension von fein zerriebenem Cholesterin in der Gelatine wird jedoch eine beträchtliche Steigerung der Quellung erzielt, während ein Zusatz von Lezithin die Quellung nur geringfügig herabsetzt. Die Verteilung der Ionen wird durch einen Cholesterinzusatz nicht verändert.

Leitet man während der Quellung von reiner oder auch mit Cholesterin oder Lezithin versetzter Gelatine CO_2 durch die Außenflüssigkeit, so erfährt in keinem Falle der Cl-Gehalt der Gelatine eine Steigerung.

Wird eine bei höherer Temperatur gequollene Gelatine nachträglich abgekühlt, so nimmt die gebundene Wassermenge nur ganz wenig ab, sie ist aber noch wesentlich höher, als wenn die Quellung direkt bei der niedrigen Temperatur erfolgt. Sch.

Fischer, A., **Die Bindung von Heparin an Eiweiß.** (Biochem. Z. **278**, 133, 1935.)

Es wird eine Methode beschrieben, nach der Heparin durch Messung seiner gerinnungshemmenden Wirkung quantitativ bestimmt werden kann. Die Dialyse des reinen Heparins vollzieht sich unabhängig vom p_H, in Gegenwart von Eiweiß ist jedoch eine Herabsetzung der Dialysierbarkeit zu beobachten, die mit zunehmender Azidität ansteigt. Da bei alkalischer Reaktion keine Behinderung der Dialyse des Heparins eintritt, kann geschlossen werden, daß eine Bindung von Heparin an Eiweiß nur bei saurer Reaktion möglich ist. Durch Schüttelversuche mit Gelatinekörnchen bei verschiedenem p_H kann ebenfalls eine derartige Bindung in der Nähe des isoelektrischen Punktes des Proteins und auf der sauren Seite hiervon nachgewiesen werden. Serum oder Plasma beeinträchtigen die gerinnungshemmende Wirkung des Heparins nicht, wohl aber Hämoglobin, Clupein und Thymushiston. Da Heparin selbst eine Säure ist, bindet es sich offenbar nur mit basischen Proteinen oder solchen, die reich an basischen Aminosäuren sind. Im Blutplasma oder Serum ist dagegen Heparin stets ungebunden. Glutathion und Cystein vermögen keine Bindung mit Heparin einzugehen. Dagegen zeigen gerinnungsaktive Organextrakte aus Gehirn, Leber und Lunge eine große Heparinbindungsfähigkeit. Dieselbe tritt auch in dem vom Verfasser beobachteten Stadium einer spontanen Steigerung der Gerinnungsäktivität der Organextrakte auf, das etwa vier Stunden nach der Extraktbereitung bei Aufbewahrung des Extraktes bei 20—30° ein Maximum erreicht und sodann infolge Dispersitätsänderung langsam abklingt. Wird eine genuine Eiweißlösung, die an sich Heparin nicht bindet, durch Erhitzen denaturiert, so erfolgt eine Bindung des Heparins, die dadurch erklärt wird, daß bei der Hitzedenaturierung bindungsfähige basische Eiweißgruppen frei werden. Die Bindung ist während des Denaturierungsvorganges stärker als nach seinem Ablauf. Wahrscheinlich ist die beobachtete Eiweiß-Heparinbindung eine Hauptvalenzbindung. Durch Zusatz von gerinnungsaktiven Lipoiden erfolgt ebenfalls eine Art Denaturierung, demzufolge eine Bindung von Heparin ermöglicht wird. Ein derartiger Denaturierungsvorgang soll sich auch während des Verlaufs der Blutgerinnung abspielen. Das Zustandekommen einer Gerinnungshemmung durch Heparin stellt sich der Verfasser in der Weise vor, daß bei Gegenwart von Heparin basische Gruppen des gerinnungsauslösenden Organextraktes gebunden werden. Hierdurch werden diese Gruppen außerstand gesetzt, mit den sauren Gruppen des Plasmaeiweißes zu reagieren und damit die Bildung eines spezifischen Reaktionsproduktes verhindert, das den Gerinnungsvorgang bei Abwesenheit von Heparin einleiten würde. Sch.

Scheuring, H., **Über den Kalziumstoffwechsel in der ersten Phase der Blutgerinnung. II. Mitteilung: Die Kalziumverschiebung bei der Thrombinbildung.** (Biochem. Z. **279**, 436, 1935.)

Behandelt man Hundeserum nach der Methode von v. Beznak (Biochem. Z. **225**, 295, 1930) mit positiven Adsorbentien, z. B. mit 10proz. $BaSO_4$, so findet eine Absorption des negativen Ca-Komplexes statt. Man kann die Menge dieses Komplexes als Differenz zwischen dem Ca-Gehalt des Serums vor und nach der Adsorption bestimmen. Hierzu wird die Ca-Bestimmungsmethode von Kastl (Biochem. Z.

274, 452, 1934) benutzt. Bei wiederholter Adsorption desselben Serums mit $BaSO_4$ kann jedesmal eine Verschiebung des Kalkes vom Ionenzustand in die Form eines negativen Kalziumkomplexes festgestellt werden. Durch Zusatz von verschiedenen Mengen Thrombokinase wird die Menge des negativen Kalziumkomplexes verändert. Parallel zu diesen Änderungen verschiebt sich die Gerinnungskraft des Serums gegenüber Plasma. Die Menge des negativen Kalziumkomplexes ist dann am größten, wenn die zugefügte Thrombokinasemenge optimal, d. h. die Gerinnungskraft am größten ist. Ein Überschuß von Thrombokinase hemmt die Gerinnung und vermindert parallel hierzu die Kalziumverschiebung vom Ionenzustand zur negativen kolloiden Bindungsform. Die optimale Thrombokinasekonzentration ist vom Ca-Gehalt des Serums unabhängig, dagegen ist sie dem Thrombogengehalt im Serum direkt proportional. Ein Überschuß von Thrombogen wirkt ebenfalls hemmend auf den Gerinnungsprozeß.

Aber auch das Kalziumion besitzt wie die Thrombokinase eine optimale Wirkungskonzentration. Es zeigt sich nämlich, daß bei Vergrößerung des Ca-Gehalts im Serum bis zu einer bestimmten Grenze die Menge des negativen Kalziumkomplexes vermehrt und parallel hierzu die Gerinnungszeit verkürzt wird. Bei Überschreitung dieser Grenze bewirkt die Vermehrung der Kalziumionen eine Verminderung des Gehaltes an negativem Ca-Komplex und eine Verlängerung der Gerinnungszeit. Das Optimum der Kalziumkonzentration entspricht dem physiologischen Ca-Gehalt des Blutes und ist von der Thrombokinasemenge unabhängig; es ist dagegen dem Thrombogengehalt im Plasma oder Serum umgekehrt proportional. Bei zu großem Thrombogengehalt wirkt eine Verminderung und bei zu kleinem eine Vergrößerung des Kalziumgehalts fördernd auf die Gerinnungsbereitschaft. Alle Befunde sprechen dafür, daß die Bildung des Thrombins aus Thrombogen von einer Verschiebung des Kalziums vom Ionenzustand zum negativen Kalziumkomplex begleitet wird. Sch.

v. Przylecki, St. J., und H. Rafalowska, **Über chemische Gruppen der Proteine, die Affinitäten zu Polysacchariden besitzen. IV. Mitteilung: Rolle des Tyrosins.** (Biochem. Z. **280**, 92, 1935.)

Versetzt man eine Lösung von Tyrosin in NaOH mit Amylose, Dextrin oder β-Hexaamylose und säuert das Lösungsgemisch mit HCl bis p_H 7,0 an, so entstehen Niederschläge, die etwa 30—40 Proz. Kohlenhydrat enthalten. Die ausgefallenen Symplexe von Amylose- bzw. Dextrinotyrosin können durch Wasser nicht zerlegt werden. Nach dem Auflösen in NaOH werden durch HCl erneut polysaccharidreiche Symplexe ausgefällt. Wird nicht gelöstes Tyrosin mit einer Dextrinlösung behandelt, so ist die Polysaccharidbindung geringer als bei Verwendung von gelöstem Tyrosin. Es wird vermutet, daß die Symplexe Molekülverbindungen sind und daß für ihr Zustandekommen Nebenvalenzen der Hydroxylgruppen des Tyrosins in Tätigkeit treten. Die Molekülverbindungen Polysaccharid-Tyrosin sind im p_H-Gebiet von 4—7,5 beständig. Bei einem p_H über 9,0 dissoziieren sie. Nach diesen Befunden dürfte kein Zweifel bestehen, daß das Tyrosin auch bei der Entstehung von Polysaccharoproteiden eine bedeutende Rolle spielt. Von den bisher untersuchten Proteiden, die mit P-freien Polysacchariden in Bindung treten, enthält Kasein 5,36 Proz., Fibroin 11 Proz., Serumglobulin 7 Proz. und Edestin 4,5 Proz. Tyrosin. Unerklärlich ist nur, daß Eiweißgele von Albuminen keine Verbindung mit Amylose oder Dextrin geben, obgleich sie 4—4,65 Proz. Tyrosin enthalten. Auch Arginin kann sich mit Polysacchariden verbinden. Hierdurch wird erklärlich, daß auch tyrosinfreie Proteine wie Gelatine, die Arginin enthält, mit Glykogen eine Bindung eingehen kann. Auf Grund der Versuchsergebnisse glauben die Autoren behaupten zu können, daß bei biologischem p_H die beiden Aminosäuren Tyrosin und Arginin bei vielen Eiweißkörpern sich mit Polysacchariden nebenvalenzartig verbinden. Sch.

Rafalowska, H., J. Krasnodebski und E. Mystkowski, **Über chemische Gruppen der Proteine, die Affinitäten zu Polysacchariden besitzen. V. Mitteilung: Seidenfibroin und Seidenpepton.** (Biochem. Z. **280**, 96, 1935.)

Von Sericin und Lipoiden befreites Seidenfibroin vermag in Pulverform größere Mengen von Amylose, Dextrin oder β-Hexaamylose zu adsorbieren. Die Bindungsfähigkeit ist von der Art der Fibroinbereitung, seiner Reinheit und der Größe der Oberfläche der Teilchen abhängig. Das adsorbierte Polysaccharid kann mit Wasser wieder ausgewaschen werden. Demnach ist die Bindung des an Tyrosin reichen Fibroins mit Polysacchariden viel lockerer als die des freien Tyrosins mit Polysacchariden.

Auch das nach E. Fischer aus Fibroin gewonnene Seidenpepton kann mit Polysacchariden in Bindung treten. Durch Schütteln mit einer Amylosesuspension bei p_H 7,0 werden Niederschläge erhalten, die 10 Proz. Seidenpepton enthalten. Die Bindungsfähigkeit ist auch in diesem Falle auf den Tyrosingehalt des das Seidenfibroin darstellenden Tetrapeptids zurückzuführen. Sch.

Jaques, A. G., **Kinetik der Zelldurchdringung, X.** (Proc. Nat. Acad. Sci. **21**, 488, 1935.)

Wie beim Eindringen des Ammoniaks in das Zellinnere von Valonia ist auch beim Guanidin anzunehmen, daß es mit einem Säurebestandteil des Protoplasmas reagiert. Dadurch werden die Verhältnisse anders, als wie man sie nach einer Diffusion im nichtwässerigen Medium erwarten sollte. [Modellversuche zeigten, daß je nach den Konzentrations- und Diffusionsverhältnissen von Säure und Base das Eindringen verhindert oder beschleunigt werden kann. Dringt die Säure rascher nach außen, so findet die Reaktion außen statt. Im anderen Fall findet ein rascheres Eindringen statt, weil das Konzentrationsgefälle der Base gesteigert wird. Ref.] R. E. Lg.

Klein, A., **Die Ausnutzung der Hemizellulosen und verwandter Kohlehydrate.** (Diss., Frankfurt a. M. 1935.)

Durch Säuren, Alkalien und Fermente des Darms werden diese Kohlehydrate nicht gespalten. Wohl aber findet eine Zerlegung der Hemizellulosen und Gummiarten durch die Darmbakterien statt.

Vom Pektin, Gummiarabikum, Bassorigummi und Gummitragant verschwinden im Darm 76 bis 82 Proz. Vom Zellogen werden höchstens 18 Proz. verwertet. R. E. Lg.

Miura, H., **Die Veränderungen des kolloidosmotischen Drucks und der Eiweißfraktion des Blutserums bei akuter Kohlenoxydvergiftung.** (Tohoku J. exp. Med. **30**, 16, 1936.)

Kasugai hatte (1935) beim Hunde nach Einatmung von O_2-armer Luft eine Abnahme des kolloidosmotischen Drucks je 1 Proz. Eiweiß nachgewiesen.

Beim Kaninchen, das CO-haltige Luft einatmet, fällt zunächst das Serumalbumin und dessen Druck. Später vermehren sich beide wieder. Zunächst erniedrigt sich der Albumin-Globulin-Quotient, um dann wieder anzusteigen. R. E. Lg.

Miura, H., **Über die Veränderungen des kolloidosmotischen Drucks des Blutserums bei progressiver Sauerstoffverdünnung, zugleich über das Verhalten der Leber hierbei.** (Tohoku J. exp. Med. **30**, 49, 1936.)

Ist nach Haldane, Haggard u. a. die Wirkung der CO-Vergiftung durch eine verminderte O_2-Versorgung zu deuten, so sollte sich der Mangel an O_2-Zufuhr auf die k. o. D. des Serums in gleicher Weise wie CO-Zufuhr äußern. Das wird hier bestätigt.

Eine gesunde Leber gibt auf den Reiz des extremen O_2-Mangels hin stärker osmoaktive Eiweißkörper in großen Mengen an das zirkulierende Blut ab. R. E. Lg.

Miura, H., **Die Veränderungen der zirkulierenden Blutmenge durch Einatmung von sauerstoffarmer, -reicher und kohlensäurereicher Luft.** (Tohoku J. exp. Med. **30**, 72, 1936.)

Versuche zur Deutung des Befundes von Barcroft, wonach der ruhende Organismus nur so viel Blut kreisen läßt, wie zur Ernährung, Gaswechsel und Wärmekonvektion notwendig ist.

Einatmung O_2-armer Luft vermindert beim Kaninchen die Plasmamenge, während das Erythrozytenvolumen und die zirkulierende Blutmenge nur wenig gesteigert sind. Einatmung O_2-reicher Luft vermindert Plasmamenge und Erythrozytenvolumen, verändert die Zirkulation aber kaum. [Die Erhaltung der bisherigen Zirkulation ist hier für die Nährstoff-Zufuhr notwendig. Dieser Barcroft-Faktor darf bei solchen Versuchen überhaupt nicht außer acht bleiben. Ref.] R. E. Lg.

Sibuya, H., **Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften des Blutes sowie der Blutkatalase durch ultraakustische Schallwellen.** (Tohoku J. exp. Med. **30**, 181, 1936.)

Ultraschallwellen, die zu schwach waren, um Hämolyse hervorzurufen, wurden auf defibriniertes Kaninchenblut wirken gelassen. Die osmotische Resistenz und die Katalase änderten sich nicht. Da eine Zunahme der Viskosität und Verminderung des Erythrozytenvolumens beobachtet wurde, wird angenommen, daß aus dem Innern der Erythrozyten viskose Stoffe in das Serum hineingepreßt werden. [Eine Wirkung der Kavitationen wäre ebenfalls möglich. Ref.] R. E. Lg.

Mosebach, G., **Kryoskopisch ermittelte osmotische Werte bei Meeresalgen.** (Beitr. Biol. d. Pfl. **24**, 113, 1936.)

Gegenüber den offenbar zu hohen Werten nach plasmolytischen Methoden ergibt das kryoskopische Verfahren für Sargassum-Thallus 6,6 bis 6,7, Cystosira 5, Rytiphlaea 4,6 und Spyridia 3,8 at über dem osmotischen Werte des Meerwassers. —r.

Rippel, A., **Eisen-, Agar- und Humuswirkung bei Azotobakter.** (Arch. Mikrobiol. **7**, 590, 1936.)

Die Förderung des Pilzwachstums durch geringe Mengen Agar beruht auf dessen kolloidem Verhalten und auf einer verbesserten Wirkung anorganischen Eisens auf die Stickstoffbindung; im allgemeinen ist die Eisenwirkung nicht von der chemischen Bindung, sondern von der Verteilungsart abhängig. Humusstoffe, die zusammen mit Agar und Eisensulfat die Wachstumsförderung aufheben, sind bei kurzer Versuchsdauer nicht wirksamer als das Salz; größere Humusgaben hemmen zwar anfangs, ergeben aber dann im Vergleich mit Eisensulfat gesteigerte Stickstoffbindung. Wie beim Agar sind sicher auch Kolloidwirkungen zu beachten. —r.

Fukuhara, R., **Studien über die Wiederherstellung des Bluteiweißes sowie dessen kolloid-osmotischen Drucks im normalen und pathologischen Zustand. I, II.** (Tohoku J. exp. Med. **30**, 465, 1937.)

Um den Stoffwechsel aufrecht zu halten, strebt der Organismus danach, sowohl den Gehalt des Bluteiweißes wie auch dessen k. o. D. innerhalb bestimmter, nahezu konstanter Grenzen zu halten.

Hat man beim normalen Kaninchen die Plasmaphäresis ausgeführt, so tritt neben der Abnahme des Bluteiweißes besonders anfangs ein noch stärkeres Absinken des k. o. D. ein. Nach einem Tag ist die Eiweißkonzentration wieder erreicht, in den nächsten Tagen sogar gesteigert. Der k. o. D. je Proz. Eiweiß hinkt aber nach. Das ist dadurch zu deuten, daß zuerst in Globulin-, dann erst im Albuminanteil nachgeliefert wird.

Beim Kaninchen mit beiderseitiger Nephrektomie oder nach Vergiftung mit Urin oder Kartharidin geht nach Ausführung der Plasmaphäresis die quantitative Wiederherstellung des Bluteiweißes ebenfalls fast vollkommen vor sich. Dagegen ist die qualitative Wiederherstellung kaum möglich. Das hat eine erhebliche Verzögerung der Wiederherstellung des k. o. D. und damit auch des Drucks je Proz. zur Folge. R. E. Lg.

Hiratsuka, G., **Pharmakologische Beeinflussung der glomerulären Filtration und tubulären Rückresorption. III.** (Tohoku J. exp. Med. **31**, 221, 1937.)

Diurese kann entstehen durch Vermehrung der Glomerulusfiltration oder Hemmung der Rückresorption in den Harnröhrchen. Diurese durch Pilocarpin, Diuresehemmung durch Atropin und schwankende Erfolge bei verschiedenen Individuen mit Adrenalin erklären sich durch diese Feststellungen.

	Glomerulusfiltration	Rückresorption
Pilokarpin	gesteigert	gehemmt
Atropin	unbeeinflußt	gesteigert
Adrenalin	gesteigert	gesteigert

R. E. Lg.

Hiratsuka, G., **Über die Veränderungen der glomerulären Filtration und tubulären Rückresorption der Niere bei Leberkrankheiten sowie bei experimentellen Leberschädigungen.** (Tohoku J. exp. Med. **31**, 233, 1937.)

Bei verschiedenartig bedingten nicht zu schweren Lebererkrankungen ändert sich die Harnmenge deshalb nicht wesentlich, weil Filtration und Rückresorption gleichzeitig herabgesetzt sind. R. E. Lg.

Tanaka, R., **Einfluß der Röntgenbestrahlung auf das Blutbild bei der Blockierung des Retikuloendothelsystems.** (Tohoku J. exp. Med. **31**, 331, 1937.)

Injektion mit 1 Proz. Kollargol, um die Milz bzw. das Retikuloendothel zu blockieren. Anfangs ist die dadurch bedingte Verminderung der Erythrozytenzahl und des Hämoglobingehalts vergleichbar mit der Wirkung einer Röntgenbestrahlung der Milz. Mit der Zeit treten aber Unterschiede auf, besonders bei einem Wechsel der Intensität der Röntgenbestrahlung. R. E. Lg.

Virtanen, A. I., und O. Suolahti, **Die Sekretion der Proteinasen bei den gelatineverflüssigenden Bakterien.** (Enzymologia **2**, 89, 1937.)

Diese Sekretion erfolgt bei den lebenden Bakterien. Sie müssen nicht erst abgestorben sein, wie das Gorbach annahm. (S. 92 bleibt G. Gorbach bei seiner Meinung.) R. E. Lg.

Haller, R., **Nochmals zur Frage der Existenz von Querelementen in den nativen vegetabilischen Gespinstfasern.** (Helv. chim. Acta **20**, 199, 1937.)

Die Querelemente sind Kunstprodukte, bedingt durch eine rhythmische Quellung. Auch bei künstlichen Fasern, die mit einer Membran überzogen sind, zeigt sich eine solche. [Vermutlich wird die Quellung des Inhalts dadurch eine rhythmische, daß die Oberhaut bei der Quellung des Inhalts rhythmisch zerreißt, ähnlich wie konzentrische Risse in der Lackschicht auf einer Gelatineschicht entstehen, wenn letztere zur Quellung gebracht wird. Ref.] R. E. Lg.

Phillis, E., und G. Mason, **Konzentration der im Vakuolen- und im Zellsaft gelösten Stoffe.** (Nature London **140**, 370, 1937.)

In den Zellen ist die Konzentration höher als in den Vakuolen. Will man den Saft der letzteren allein gewinnen, so dürfen bei dem ausgeübten Druck die Zellwände nicht zerrissen werden. Nach der Entfernung des Vakuolensaftes gewinnt man den Zellsaft durch Gefrieren, Zerreiben oder durch Anästhetika-Wirkung. R. E. Lg.

Stevens, A., **Die bakteriziden und photochemischen Eigenschaften von bestrahltem Petroleum und Mineralöl.** (J. Lab. clin. Med. **21**, 26, 1937.)

Bei der UV-Bestrahlung entstehen Peroxyde und Aldehyde, die leicht durch einen Azetylzellulosefilm diffundieren, aber Bakterien nicht beeinträchtigen. R. E. Lg.

Küntzel, A., G. Vago und A. Seitz, **Über den Bau der Haarwurzel bei Papillenhaaren und Kolbenhaaren.** (Collegium **1937**, 85.)

Die Verhornung kann entweder erfolgen nach vorhergehendem körnigem Zerfall des Zellinhaltes und des anhaftenden Fasersystems oder ohne diesen Zerfall. Die freien Sulfhydrylgruppen des Präkeratins verschwinden bei der Oxydation zu Keratin. R. E. Lg.

Eisenman, A. J., und P. M. Hald und J. P. Peters, **Verhältnisse des osmotischen Drucks zwischen Zellen und Serum im strömenden Blut.** (J. biol. Chemistry **118**, 289, 1937.)

Für Basen in nicht zu großer Menge scheint die Erythrozytenmembran undurchlässig zu sein. Wenigstens schwellen oder schrumpfen sie so, wie man es aus osmotischen Gründen erwarten könnte. Bei größerer Basenmenge wird es anders. Eine Dehnung der Membran tritt ein. Der Stoffwechsel der Erythrozyten wird mit in Rechnung zu setzen sein. R. E. Lg.

Nicloux, M., **Die völlige Permeabilität aller Gewebe, einschließlich der Haut des intakten Frosches für Alkohol.** (C. R. Soc. Biol. **125**, 453, 1937.) **Der Alkoholgehalt des Wassers des Interstitialplasmas und des Protoplasmawassers eines Wassertieres ist gleich dem des Mediums, in das das Tier getaucht ist. Experimenteller Beweis für den Frosch.** (C. R. Acad. Sci. **204**, 1532, 1937.)

Der Theorie Nicloux's, daß ein Teil des Gewebswassers der verschiedensten Wassertiere Alkohol nicht zu lösen vermag („Eau fixée"), war von Fontès und seinen Mitarbeitern angegriffen worden: nach diesen Autoren seien die Befunde Nicloux's auf unvollkommene Permeabilität der Deckgewebe für Alkohol zurückzuführen (vgl. mehrere Referate in den vorangehenden Bänden). Nicloux bindet nun eine Kanüle wasserdicht in die Kloake lebender Frösche ein und taucht diese dann in alkoholhaltiges Wasser. Es zeigt sich, daß nach 14—48 Stunden der Alkoholgehalt des Urins dem der Außenflüssigkeit völlig gleichkommt, womit der Beweis völliger Permeabilität der Gewebe und der Haut des Froschs für Alkohol erbracht ist. P. M.

Janicki, J., und D. Assenhajm, **Lipoide der einzelnen Proteinfraktionen aus Serum verschiedener Herkunft.** (Biochem. Z. **291**, 21, 1937.)

Nach der Methode von Hofmeister und Spiro werden aus 8 verschiedenen Pferdeseren die Albumine hergestellt, durch mehrmaliges Umfällen mit gesättigter Ammonsulfatlösung und anschließend durch viertägige Dialyse gereinigt und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Der Gesamtlipoidgehalt dieser Fraktionen wird nach dem Verfahren von Kumagawa und Suto (Biochem. Z. **8**, 212, 1907) ermittelt.

Es zeigt sich, daß die Menge Gesamtlipoid bei den verschiedenen Pferdealbuminen trotz gleichartiger Gewinnung sehr stark voneinander abweicht. Auch die durch Extraktion im Soxhletapparat mit Äthyläther oder Methylenchlorid isolierbaren Lipoidanteile, die in allen Fällen nur einen geringen Prozentsatz des Gesamtlipoids ausmachen, zeigen große Schwankungen. Lediglich das Verhältnis Cholesterin/P im Gesamtlipoid wird bei den verschiedenen Pferdealbuminen konstant gefunden und beträgt etwa 14. Der Gesamtlipoidgehalt des Schafalbumins ist wesentlich geringer, der des Gänsealbumins dagegen sehr viel größer als der des Pferde- und auch des Rinderalbumins. Trotzdem ist das Verhältnis Cholesterin/P bei Gänsealbumin etwa so groß wie bei Pferdealbumin, beim Schaf beträgt es 17,2 und beim Ochsen 21,9. Der Anteil der mit Äther und mit Methylenchlorid extrahierbaren Lipoide beträgt beim Gänsealbumin 67 Proz., während er beim Pferdealbumin zwischen 10 und 34 Proz. schwankt. Wie die P-Bestimmung anzeigt, gehen die Lezithine mit Methylenchlorid besser in Lösung als mit Äthyläther.

Wird bei der Aufarbeitung der Albuminfraktionen im Anschluß an die Dialyse noch eine 72stündige Elektrodialyse im Apparat von Pauli vorgenommen, so wird bei allen Albuminen, insbesondere beim Schafalbumin, die Menge der extrahierbaren Lipoide stark herabgesetzt.

Die ebenfalls nach Hofmeister dargestellten Eu- und Pseudoglobuline der verschiedenen Tierarten enthalten durchweg weniger Lipoide als die Albumine. Auch hier werden bei verschiedenen Individuen derselben Tierart ganz verschiedene Gesamtlipoidmengen gefunden. Die Pseudoglobuline enthalten mehr Cholesterin als die Euglobuline, jedoch ist das Verhältnis Cholesterin/P bei den einzelnen Globulinfraktionen verschiedener Herkunft nicht charakteristisch. Man kann also weder aus der Lipoidmenge noch aus der Art ihrer Zusammensetzung irgend einen Schluß ziehen über die Zugehörigkeit einer Proteinfraktion zu den Eu- oder Pseudoglobulinen. Wie bei den Albuminen ist auch bei den Globulinen der verschiedenen Tierarten die Menge an direkt mit Äther und

Methylenchlorid isolierbaren Lipoiden nur relativ klein und durchaus verschieden.

Isoliert man die bei der Dialyse der Eu- und Pseudoglobuline ausgefällten und die in Lösung verbleibenden Anteile und unterwirft sie nach dem Trocknen gesondert der Extraktion im Soxhletapparat mit den zuvor erwähnten organischen Lösungsmitteln, so kann man in den Niederschlägen der beiden Globulinfraktionen bedeutend mehr extrahierbare Lipoide finden als in den Lösungen. Auch der Gesamtgehalt an Lipoiden ist in den Niederschlägen größer als in den Lösungen. Wahrscheinlich ist der hohe Lipoidgehalt für die Entstehung der unlöslichen Globulinfraktionen bei der Dialyse verantwortlich. Anderseits geht aber aus den Versuchen hervor, daß die Mengen der mittels fraktionierter $(NH_4)_2SO_4$-Fällung erhaltenen Euglobuline, Pseudoglobuline und Albumine durch den Lipoidgehalt nicht beeinträchtigt werden. Eine vollständige Entfernung der Lipoide aus den Eiweißfraktionen gelingt nur nach der Methode von Hardy und Gardiner (J. of Physiol. **40**, 68, 1910) oder nach einem Verfahren von Young (Proc. Roy. Soc. London, Ser. B **93**, 13, 1922), bei dem eine Alkoholfällung der Proteine in der Kälte vorgenommen wird. Sch.

Heim, F., **Der Einfluß des Harnstoffs auf die Hydratation von Eiweiß.** (Biochem. Z. **291**, 88, 1937.)

Die Untersuchungen werden zum größten Teil mit Fibrinogen durchgeführt, das durch Halbsättigung mit gesättigter NaCl-Lösung aus Schweineoxalatplasma ausgefällt und nach dem Waschen in alkalischer physiologischer NaCl-Lösung gelöst wird. Es wird die Menge 24prozentiger NaCl-Lösung ermittelt, die nötig ist, um eine Trübung in der so bereiteten Fibrinogenlösung hervorzurufen. Bei Fibrinogenlösung, die Harnstoff in Konzentrationen von m/4 bis m/1 enthalten, ist eine größere Menge der NaCl-Lösung nötig, um die beginnende Trübung zu erreichen, weil die Hydratation des Proteins in Gegenwart von Harnstoff vergrößert wird.

Reines Fibrinogen gibt auf Zusatz von Essigsäure eine maximale Trübung bei p_H 4,5. Das Trübungsmaximum wird durch Harnstoffzusatz nicht verschoben, wohl aber wird die Stärke der Trübung beträchtlich herabgesetzt. Hieraus geht hervor, daß auch die Hydratation von isoelektrischem Eiweiß durch Harnstoff erhöht werden kann, daß aber eine Umladung des Proteins nicht erfolgt. Ein nachträglicher Zusatz von Harnstoff zu im isoelektrischen Punkt ausgefälltem Fibrinogen vermag dieses wieder weitgehendst in Lösung zu bringen.

Auch bei Gelatine kann man einen hydratationsfördernden Einfluß von Harnstoff feststellen, wenn man in Gegenwart von Alkohol bis zum isoelektrischen Punkt der Gelatine ansäuert. Hierbei wirkt der Harnstoff dem dehydratisierenden Einfluß des Alkohols entgegen.

Als ein weiteres Argument für die durch Harnstoff hervorgerufene Hydratationssteigerung der Proteine wird die starke Erhöhung der Viskosität von harnstoffhaltigen alkalischen Fibrinogen- und sauren Gelatinelösungen angeführt. Schließlich wird auch die Herabsetzung der Gerinnbarkeit von Oxalatplasma durch größere Harnstoffmengen auf eine Erhöhung der Eiweißhydratation zurückgeführt, durch die der entquellende Einfluß des Thrombinferments auf das Fibrinogen aufgehoben wird.

Auf Grund dieser Beobachtungen nimmt der Verfasser an, daß durch Harnstoff die Wasseraufnahme und Wasserbindung der die Zellgrenzschicht bildenden Kolloide begünstigt und hierdurch die Permeabilität gesteigert wird. Die Narkotika üben einen entgegengesetzten Einfluß auf die Plasmagrenzschicht aus, indem sie eine Entquellung und Abdichtung hervorrufen. Sch.

Lang, K., **Läßt sich die grundsätzliche Zusammensetzung von Eiweißkörpern durch die Nahrung verändern?** (Biochem. Z. **291**, 174, 1937.)

Um zu klären, ob die Zusammensetzung der Serumeiweißkörper durch das aufgenommene Nahrungseiweiß beeinflußt wird, erhalten vier Versuchspersonen 14 Tage lang täglich je 50 g Gelatine. Dieselbe enthält etwa 14 Proz. Oxyprolin, das in den menschlichen Serumeiweißkörpern nur in der sehr geringen Menge von 0,2 Proz. in der Euglobulinfraktion vorkommt, während Albumin und Pseudoglobulin praktisch kein Oxyprolin enthalten. Es zeigt sich, daß das nach der gravimetrischen Methode ermittelte Gesamteiweiß im Verlaufe der Gelatineverabreichung eine Zunahme erfährt, die hauptsächlich auf eine Vermehrung der Albumine zurückzuführen ist. Pseudoglobulin und Euglobulin werden nur geringfügig vermehrt. Der nach Lang (Z. physik. Chem. **219**, 148, 1933) bzw. nach Waldschmidt-Leitz und Akabon (ebenda **224**, 187, 1934) bestimmte Oxyprolingehalt des Euglobulins ist vor und nach der Gelatineverabreichung derselbe. Ebenso wird die Zusammensetzung der Eiweißfraktionen in bezug auf ihren Gehalt an Tyrosin, Tryptophan, Zystin, Arginin und Histidin durch das reichliche Angebot von Oxyprolin nicht verändert. Sch.

Keller, R., **Elektrische Ladungen des gesunden und kranken Cytoplasmas.** (Cytologia, Fujii Jubil. Vol. 35, 1937.)

Die lebende tierische und pflanzliche Zelle vermag aus elektrisch (und chemisch) neutralem Milieu starke positive und negative Potentiale zu erzeugen (Säuren und Basen anzuhäufen), die durch Schädigung oder Krankheit vermindert, in der Rekonvaleszenz oft überhöht werden (stärkere Speicherung der einen biologischen Stoffgruppe, Verminderung der antagonistischen). —r.

Bank, O., **Umkehrbare Entmischung der Kernkolloide nach Vitalfärbung und Plasmolyse.** (Cytologia, Fujii Jubil. Vol. 69, 1937.)

Durch ein Gemisch (1:1) von 1 mol. Alkalichlorid + 0,1 Proz. Methylviolett diffus gefärbte Allium-Epidermiszellen werden durch KSCN oder noch besser durch NH_4SCN körnig entmischt (Vorgang reversibel; weniger geeignet die Sulfate, nicht die Nitrate), bei Plasmolyse durch 2 mol.-Lösungen tritt Stäbchen-Entmischung auf (andere der untersuchten Farbstoffe vielfach weniger geeignet). Der K-Na-Kontrast ist bei der Entmischung nicht wirksam; vielleicht sind chemische Affinitäten neben den physikalischen Eigenschaften hier besonders wichtig (also elektrostatische Ladungen nicht von primärer Bedeutung?). —r.

Sakamura, T., **Eine schematische Darstellung der osmotischen Arbeitsleistung und Zustandsgrößen der Pflanzenzelle.** (Cytologia, Fujii Jubil. Vol. 115, 1937.)

Der osmotische Mechanismus der Zelle wird an schematischen Modellen, die Beziehung der Außenkonzentration zu Saugkraft der Zelle, Dehnbarkeit ihrer Membran usw. durch graphische Darstellungen

erklärt. Der Begriff des osmotischen Druckes wird als für eine Arbeit zu leistende Kraft zum Unterschied von Ursprung für nicht entbehrlich gehalten, und die Volumenunterschieden zugrunde liegende Zellerscheinung wird als „Saugeffekt" definiert. —r.

Kaho, H., **Ein Beitrag zur Kenntnis der Wasserpermeabilität des Protoplasmas.** (Cytoplasma, Fujii Jubil. Vol. 129, 1937.)

An den in 0,3 mol. KNO_3 5 Min. plasmolysierten Staubfadenhaarzellen von Tradescantia ist die Wasserpermeabilität durch Bestimmung der Deplasmolysezeiten in Wasser ermittelt worden. Aus den 88 Hauptversuchsreihen ergeben sich für die Alkali- und Erdalkalikationen die lyotropen Anionenfolgen, für die Anionen in schwächerer Ausprägung die entsprechenden Kationenfolgen (auf die 19 Reihen in der Schlußzusammenfassung kann hier nur hingewiesen werden). Die Versuche erstrecken sich auch auf Kombinationen von 2, 3 und 4 bis 7 Salzen; danach wird durch Gemische von Neutralsalzen mit verschiedenen Anionen — besonders wenn die Ionen der gebräuchlichen Nährsalzversuche und $Na^{\cdot}$ und Cl' vorhanden — die Wasserpermeabilität oft beträchtlich erhöht. Die permeabilitätssteigernde Wirkung wächst mit dem Eindringungsvermögen der Salze in die Zelle (wobei Alkalisalze und Erdalkalien einzeln verglichen werden müssen). —r.

Morita, Jun-ichi, **Über die Vitalfärbung zytoplasmatischer Granula.** (Cytologia, Fujii Jubil. Vol. 323, 1937.)

Bei der durch C_H-Steigerung bewirkten Bildung der Farbstoffgranula in der von gewissen Seeigeleiern abgeschiedenen oder innerhalb der Epidermiszellen einer planktonischen Siphonophore gelegenen Vakuolen wird die Aufeinanderfolge von Entmischung und Farbstoffspeicherung unterschieden. Die Bildung der Granula ist selbst nach deren Färbung noch reversibel, sofern die C_H des Mediums verringert wird. —r.

Kuwada, Y., **Die Hydratations- und Dehydratationserscheinungen in der Mitose.** (Cytologia, Fujii Jubil. Vol. 389, 1937.)

An einer Reihe von Beispielen über die Beeinflussung der bei Teilungen auftretenden Vorgänge der Chromosomenballung, -entwirrung und -bewegung (Wirkung hypo- und hypertonischer Medien) wird die Bedeutung von Verschiebungen des Hydratationsgrades der Zell- und Kernteile erörtert. —r.

Weber, Fr., **Über die Anthozyanophoren von Erythraea.** (Cytologia, Fuji Jubil. Vol. 442, 1937.)

Die amorph-gallertschleimigen, durch Anthozyan gefärbten Inhaltskörper der betr. Blütenkronblätter sind optisch anisotrop; daß sie in Profilstellung aufleuchten, in Flächenstellung auslöschen, rührt nicht von der unterschiedlichen Schichtdicke der beiden Lagen her (!), vielmehr dürfte die optische Achse senkrecht zur Fläche stehen. Die Gebilde, die durch Synärese im Zellsaft entstanden sein könnten, ähneln vielleicht den als anisotrope Fibrillenbündel aufgefaßten Eiweißkristalloiden von Epiphyllium (s. Kolloid-Z. **71**, 348, 1935.) —r.

Shinke, N., **Eine experimentelle Studie über die Struktur des lebenden Kerns im Ruhezustande.** (Cytologia, Fujii Jubil. Vol. 449, 1937.)

Nach dem Verhalten der Kernbestandteile gegenüber hypo- und hypertonischen Medien und dem Vorkommen bestimmter mikroskopisch auflösbarer Strukturen werden vier Kerntypen unterschieden. Optische Homogenität gilt als Zeichen übereinstimmenden Lichtbrechungsvermögens zwischen den Chromonemata und dem Kernsaft; Medien wechselnder osmotischer Konzentration dienen sodann zur Darstellung bestimmter morphologischer Bilder. —r.

Shigenaga, M., **Eine experimentelle Studie der abnormen Kern- und Zellteilungen an lebenden Zellen.** (Cytologia, Fujii Jubil. Vol. 464, 1937.)

Die abnormen Teilungen von Tradescantia-Zellen nach Einwirkung verschiedener Narkotika und hypertonischen Zuckerlösungen werden auf Dehydratation der Spindel und des Phragmoplasten und Hydratation der Chromosomen zurückgeführt. Der Teilungsprozeß von Meta- bis Telophase wird entsprechend wachsender Konzentration der Zuckerlösungen verzögert. —r.

Fischer, Alb., **Über die Einwirkung von Neutronen auf das Wachstum von Gewebekulturen.** (Cytologia, Fujii Jubil. Vol. 479, 1937.)

Im Gegensatz zu den starken Wirkungen geringer Mengen α-, β- oder γ-Strahlen sind die Neutronen (Emanation 82—143 Millicurie) auf das Wachstum von Herzfibroblasten und Chondrioblasten wirkungslos. Die Mitteilung ist auch wegen der Versuchsanordnung wichtig. —r.

Nakamura, T., **Doppelbrechung der Chromosomen in Paraffinschnitten.** (Cytologia, Fujii Jubil. Vol. 482, 1937.)

Nach Alkoholfixierung geben die Paraffinschnitte Doppelbrechung des Ruhekerns und der Chromosomen in somatischen und in Teilungen der Pollenmutterzellen. Die Intensität der Doppelbrechung hängt nicht von der Kerngröße, sondern vom Schrumpfungsgrade ab. Im allgemeinen ist die Doppelbrechung positiv zur Länge; Abweichungen davon und Isotropie werden mit optisch negativer Natur der Chromosomenmuttersubstanz zu erklären versucht. Während der Teilung finden sich als Ausdruck verschieden gerichteter Verschiebungen des Hydratationsgrades gesetzmäßige Intensitätsschwankungen der Doppelbrechung der Chromosomen. Durch Fixierung mit kochendem Wasser quellen die Chromosomen und werden isotrop. —r.

Yamaha, G., **Kataphoretische Versuche an den Pollenmutterzellen einiger Pflanzen.** (Cytologia, Fujii Jubil. Vol. 617, 1937.)

Der Strom wirkt auf das Zytoplasma quellend, auf den Kern entquellend und koagulierend; alle Bestandteile des Protoplasten wandern anodisch, und seine Negativität wird durch diffuse Verteilung saurer Farbstoffe darin noch verstärkt. Mehr als die Kataphoresegeschwindigkeit, die im Laufe der Teilung stark schwankt, eignet sich die Geschwindigkeit der Rückbewegung der Teile zur Abschätzung von Viskosität [und vielleicht Elastizität?] des Zytoplasmas. —r,

Ruge, U., **Untersuchungen über den Einfluß des Heteroauxins auf das Streckungswachstum des Hypokotyls von Helianthus annuus.** (Z. Botanik **31**, 17, 1937.)

Der Verf. stellte sich die Aufgabe, den Mechanismus der Wuchsstoffwirkung aufzuklären durch das Studium des unmittelbaren Einflusses einiger als Wuchsstoffe wirkender Substanzen auf die wachsende

Zelle. Dabei stellte er kolloidchemische Gesichtspunkte weitgehend in den Vordergrund. Er benutzte Laibach'sche Wollfettpasten, die in der wässerigen Phase eine der folgenden Säuren: β-Indolylessigsäure (Heteroauxin), Phenylessigsäure, Phenylpropionsäure, Essigsäure oder auch nur Wasser enthielten und verglich sie in ihrer Wirkung auf dekapitierte Hypokotyle. Nur die beiden erstgenannten Stoffe wirkten in erheblichem Maße als Wuchsstoffe, am besten die β-Indolylessigsäure, auf die sich die folgenden Ergebnisse hauptsächlich beziehen.

Die Streckung der Zellen erfolgt nur in der Diffusionsrichtung des Wuchsstoffes, und zwar in zwei zeitlich getrennten Phasen. Während der ersten Phase, die ohne Mitwirkung der lebenden Substanz abläuft, diffundiert der Wuchsstoff nur in der kolloiden Intermizellarsubstanz (zwischen den Zelluloseketten der Zellmembranen), reichert sich in ihr stark an, erhöht dadurch ihre H^+-Konzentration und bringt sie infolgedessen zum Quellen. Der Quellungsdruck der Intermizellarsubstanz lockert nun seinerseits das Netzwerk der Zelluloseketten (Lockerung der „Haftpunkte"); dadurch hat der Turgordruck der Zellen die Möglichkeit, eine plastische Überdehnung der Membran zu bewirken. Experimentell zeigt sich eine Zunahme der plastischen und auch der elastischen Dehnbarkeit und Dehnung und eine Abnahme der Membrandicke (bei konstantem Membranvolumen) mit zunehmender Zellstreckung. Weiter bewirkt die Zellstreckung einen erhöhten Wasserzustrom in die Zellen, den diese durch eine ebenfalls sofort mit dem Wachstumsbeginn einsetzende Neubildung osmotisch wirksamer Substanzen (zunächst Zuckerspaltung, später Zufuhr von anorganischen Salzen) teilweise zu kompensieren sucht.

Etwa 18 Stunden nach dem Beginn des Wachstums beginnt die zweite Phase: Der Wuchsstoff geht in das Protoplasma über (das p_H der Membran steigt von 3 auf 5) und ändert dessen Eigenschaften. Er erniedrigt die Permeabilität und Intrabilität für organische Stoffe und das Haftvermögen des Protoplasmas an den wachsenden Zellwänden, erhöht die Viskosität und bewirkt Neubildung von Membransubstanz durch Intussuszeptionswachstum, wodurch die Membranen wieder dicker werden. F. Erbe.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Mann, C. A., B. E. Lauer und C. T. Hultin, **Organische Korrosionsverzögerer.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1048, 1936.)

Die aromatischen Amine bilden mit korrodierend wirkenden Säuren Salze, die bei der Ionisation positive Ionen mit korrosionsverzögernder Wirkung abspalten. Diese werden von der kathodischen Metallfläche gebunden. Der Verzögerungseffekt ist um so größer, je größer und flacher sich der Rest des Verzögerers parallel zur Metallfläche ausbreiten kann. Jede Struktur, welche die aromatischen Ringe von der vertikalen Richtung (gegen die Metallfläche) abbiegt, wird die Verzögerungswirkung verstärken. — Unsymmetrische Dimethylaniline wirken stärker als symmetrische; liegen bei letzteren beide CH_3-Gruppen am Stickstoff, so ist dies verhältnismäßig die günstigste der symmetrischen Verbindungen. — Die Konfiguration des Verzögererions bestimmt die Dichte der Pakkung und somit die Porosität des Films gegenüber durchschlüpfenden H^+-Ionen. Pr.

Jenckel, E., und H. Hammes, **Über die Größe der Wasserstoffblasen aus Aluminium in Salzsäure.** (Z. anorg. allg. Chem. **233**, 415, 1937.)

In den Sparbeizen, die durch Zugabe geringer Mengen organischer Basen zur Salzsäure entstanden, ist die H_2-Entwicklung beim Angriff auf Al herabgesetzt. Bei der raschen H_2-Entwicklung in reiner HCl kommt es, ehe sich die Blasen vom Al abheben, zu einer Vereinigung von mehreren. Ihre Anzahl nimmt dadurch ab, ihre Größe zu. Untereinander sind diese Blasen nicht gleich. Bei der langsamen Entwicklung in Sparbeizen heben sich dagegen kleine Blasen in großer Anzahl mit ziemlich gleicher Größe vom Al ab, ehe sie sich vereinigen konnten. Ähnliche Unterschiede findet man, wenn man den H_2 elektrolytisch rasch und langsam entwickelt. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Norton, F. H., **Das Fließen keramischer Körper bei erhöhten Temperaturen.** (J. Amer. ceram. Soc. **19**, 129, 1936.)

Die Fließgeschwindigkeit V eines Porzellans wird in einem weiten Temperaturbereich (900—1570°) und bei verschiedenen Belastungen gemessen, sie variiert dabei von 1 bis zu 1 Million. Bei konstanter Temperatur T und Belastung F nimmt die Fließgeschwindigkeit zunächst ab (Vorperiode innerer Strukturänderungen), um dann konstant zu werden. Die Dauer dieser Vorperiode ist bei kleinen Fließgeschwindigkeiten relativ lang (bis zu 400 Stunden), bei großen wird sie unmeßbar kurz. Nach dem Eintritt der zeitlichen Konstanz gelten die Formeln $V = k_1 F^a$ (T = konst.) und $T = k_2 \log F + b$ (V = konst.) [zweite Formel? Der Ref.], worin a, b, k_1 und k_2 Konstanten sind. a war unabhängig von der Temperatur für das untersuchte Porzellan = 3,25; eine Erhöhung von T um 40° erhöhte V auf das 10fache.

Die gefundenen Gesetzmäßigkeiten sind charakteristisch für das „plastische Fließen", wie es keramische Massen zeigen, die kristallinische Anteile neben glasigen enthalten (ebenso Metalle oberhalb ihrer Rekristallisationstemperatur). Rein glasige Massen zeigen dagegen „visköses Fließen" ($V = kF$), bzw. bei sehr hoher Temperatur „turbulentes Fließen" ($V = kF^{1/2}$). Anderseits zeigen keramische Massen mit glasigen und kristallinischen Anteilen bei tiefer Temperatur oder keramische Massen ohne glasige Anteile (ebenso Metalle unterhalb ihrer Rekristallisationstemperatur) „elastisches Fließen" ($V = 0$). Da die thermische Vorgeschichte eines Porzellans das Verhältnis glasiger und kristalliner Anteile verändert, hat sie einen großen Einfluß auf die Fließgeschwindigkeit.

Das Fließdiagramm technischer Porzellane oder feuerfester Steine ist ein wichtiges Hilfsmittel zu ihrer Bewertung für praktische Zwecke. Erbe.

d) Photographie.

Dippel, C. J., **Der Aufnahmestreifen des Philips-Miller-Verfahrens.** (Philips techn. Runsch. **1**, 230, 1936.)

Tonaufzeichnung auf einem Filmband, wobei die Aufzeichnung mechanisch, die Wiedergabe optisch wie bei den photographisch aufgenommenen Tonaufzeichnungen erfolgt. Ein Zelluloidfilm trägt eine

60 μ dicke klare Gelatineschicht. Darüber liegt eine 3 μ dicke Schicht aus Gelatine mit einem Gehalt an Quecksilbersulfid-Sol, die bis ins Infrarot hinein optisch außerordentlich stark deckt. Ein Saphirstichel, der keilförmig ausläuft, schneidet aus der Deckschicht einen um so breiteren Streifen heraus, je tiefer er unter dem Einfluß der Tonschwingungen in die Gelatineschicht eindringt.

Die Herstellung der gut schneidbaren Gelatineschicht machte zuerst Schwierigkeiten, weil die Eigenschaften der Gelatine von Sud zu Sud wechseln. Deshalb wurde die Gelatine in wässeriger Lösung bis zu einem bestimmten, durch Viskositätsmessungen zu bestimmenden Grad [nach der Gelatose hin] abgebaut. Durch diese Viskositätsverminderung ist auch die Beseitigung von störenden Fremdteilchen erleichtert.

Um ein Bröckeligwerden der Gelatineschicht zu verhindern, wird etwas wasserlösliches Öl zugesetzt, Durch ein bestimmtes p_H sorgt man dafür, daß etwas freie Ölsäure in der Schicht vorhanden ist. Diese bewirkt zugleich eine Schmierung des Stichels.

Die Mikroaufnahme der so hergestellten Tonaufzeichnungen zeigen eine ganz erheblich schärfere Begrenzung als photographische Aufnahmen, bei denen das Ag-Korn sehr stört. R. E. Lg.

f) Gerberei.

Küntzel, A., **Reaktionen zwischen Gerbstoffen und dem Gerüsteiweißkörper der Tierhaut.** (Angew. Chem. **50**, 308, 1937.)

Die Gerüststoffe der Haut schrumpfen beim Trocknen unter Deformierung, ähnlich wie dies Gelatinewürfel tun. Der Gerbvorgang soll diese Schrumpfung und Deformierung dadurch verhindern, daß eine Versteifung des Gewebes durch Einlagerung der Gerbstoffe in die Einzelfaser der Haut geschieht. Die Wirkungsweise der verschiedenen Gerbstoffgruppen dürfte wie folgt aufzufassen sein:

Formaldehyd: „Vernetzung" der Einzelmoleküle durch CH_2-Brücken,

Isopolybasen von Al, Fe, Cr: innere Komplexsalzbildung,

Iso- und Heteropolysäuren (W, Mo), Gerbsulfosäuren, pflanzliche Gerbstoffe: Ammoniumsalzbildung,

Pflanzliche Gerbstoffe, Polysäuren, synthetische Gerbstoffe: Oxonium-Salzbildung.

Insbesondere bei pflanzlichen Gerbstoffen, zum Teil auch bei synthetischen, reichert sich die Faser bis zu ihrem eigenen Gewicht an Ablagerungen der Gerbstoffe an; bei Eichenrindenextrakt z. B. kann man kristalline Anhäufungen von Ellagsäure, in die Fasern eingelagert, erkennen.

Gerbstoffe gehören somit nicht zu einer einheitlichen Körperklasse; für die Gerbtheorie gilt allgemein, daß der Gerbstoff in das Hautsubstanzgitter unter Mehrfachbindung an die Eiweißmoleküle eingelagert wird, wobei eine Versteifung der Faser eintritt. Die Art der Gerbstoffbindung selbst ist bei jedem Gerbstoff individuell zu untersuchen. Pr.

Jordan-Lloyd, D., **Übelriechende Schuhe.** (J. Federation of Curriers, Light Leather Tanners and Dressers, Inc. **1937.**)

In den letzten Jahren sind öfters Fälle bekannt geworden, daß Schuhe selbst nach nur ganz kurzem Gebrauch einen sehr unangenehmen Geruch entwickelten. Dieser Geruch konnte auf keine Weise künstlich reproduziert werden, die wahrscheinliche Ursache ist jedoch Schimmelwachstum an versteckten Stellen im Innern der Schuhe. F. Erbe.

Jordan-Lloyd, D., und Philip White, **Untersuchung über die Verarbeitung neuseeländischer Felle.** (J. Federation of Curriers, Light Leather Tanners and Dressers, Inc. **1937.**)

Es werden Vorschläge gebracht, wie Fehler in der Verarbeitung neuseeländischer Schaffelle vermieden werden können. F. Erbe.

Jordan-Lloyd, D., **Die Konservierung von Häuten und Fellen.** (Sonderdruck **1937** ohne Quellenangabe.)

Es wird empfohlen, zum Salzen reines Salz mit einem geeigneten Zusatz von Desinfektionsmittel zu verwenden und zum Trocknen der Häute Rahmen zu benutzen. Andere Einflüsse werden besprochen, z. B. Kühllagerung von Häuten, Einfluß der Ernährung und Behandlung des Viehs, Art der Schlachtung und Häutung und andere. F. Erbe.

g) Kautschukchemie.

Martin jr., S. M., und J. C. Patrick, **Konstitution der Polysulfid-Kautschuke.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1144, 1936).

Die Reaktion zwischen organischen Dihalogeniden mit den Endgruppen (—CH_2Cl) und anorganischen Polysulfiden ergibt organische Polysulfide hohen Molekulargewichts. Viele derselben verhalten sich kautschukähnlich. Die organischen Radikale sind vermutlich über Schwefel als R—S—S—R gebunden, bei Bisulfiden handelt es sich um Gruppen

$$\begin{matrix} R—S—S—R. \\ \quad | \quad \| \\ \quad S \quad S \end{matrix}$$

Technische Eigenschaften und chemische Reaktionen dieser „Thiokole" werden erörtert. Pr.

Fowler, D. E., **Untersuchung von Kautschuklatex und Latexmischungen.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 63, 1937.)

Untersuchungsmethoden werden im einzelnen beschrieben für die Bestimmung in Latex oder seinen Mischungen von: Feststoffen, trockenem Kautschuk, gebundenem Alkali, Hexamethylentetramin, wasserlöslichen Stoffen, azetonlöslichen Stoffen, freiem S, Gesamtschwefel, gebundenem Schwefel, Cu, Mn, Stärke, Sediment und Koagulat. Pr.

Wohler, L. A., **Physikalisches Testverfahren für Latexmischungen.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 117, 1937.)

Teststreifen werden aus den Mischungen hergestellt, welche aus dem Laboratorium oder dem technischen Arbeitsgang stammen. An ihnen werden die physikalischen Konstanten gemessen, die in Abhängigkeit von den Beschleunigern, dem S-Gehalt, den Zusätzen wechseln. Um auf der lufttrockenen Platte eine glatte Oberfläche zu erhalten, muß der Zusatz an Stabilisatoren richtig verpaßt werden. 1 Proz. Kasein + 1 Proz. Aquarex D sind geeignet. Die Konditionierung muß bei definiertem Feuchtigkeitsgehalt erfolgen. Die höchste Festigkeit ergibt sich bei völlig trockener Luft. Ein Vergleich zwischen Laboratoriums- und Fabrik-Mischungen ist möglich. Pr.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Dedek, J., B. Jelinek und I. Kulcickyj, **Studien über die Verkleisterung der Stärke.** (Ann. Fermentat. **2**, 400, 1936.)

Es werden Apparate beschrieben, um den elektrischen Widerstand von Mehl- und Stärketeigen bei konstanter oder veränderlicher Temperatur bis zu etwa 80° zu messen. Teige aus Weizenstärke zeigen bei Zimmertemperatur keine zeitliche Veränderung ihres Widerstandes. Dagegen nimmt der Widerstand von Teigen aus Weizenmehl bei Zimmertemperatur mit der Zeit zuerst rasch, dann langsamer ab; verursacht durch eine Quellung des Klebers und eine unter Säurebildung verlaufende Fermentation, die sich in dem gleichzeitigen Abfall des p_H zeigt. Mit zunehmendem Wassergehalt der Stärke- oder Mehlteige (von 37,5 auf 57 Prozent) sinkt ihr Widerstand erheblich, wahrscheinlich infolge der relativen Verminderung des Gesamtvolumens der nichtleitenden Stärkekörner. Beim Vergleich zweier verschiedener Weizenmehle zeigt dasjenige mit höherem Gehalt an Kleber und besserer Qualität des Klebers einen erheblich höheren elektrischen Widerstand in Teigform.

Zur Messung des Widerstandes bei steigenden Temperaturen werden die Stärken gewaschen und mit 0,01 n KCl-Lösung zu Teigen gemischt. Die allgemeine Form der erhaltenen Widerstands-Temperatur-Kurven („amylographische Kurven") ist bei nicht zu langsamer Temperatursteigerung für Stärketeige (für Mehlteige etwas weniger ausgesprochen, entsprechend dem geringeren Gehalt an Stärke) folgende: Abfall des Widerstandes bis zu einer Temperatur T_1, darauf Anstieg mit steigender Temperatur bis zu T_2, danach wieder Abfall bis zum Ende des Erhitzens. Wenn von letzterem Punkt an wieder abgekühlt wird, steigt der Widerstand kontinuierlich mit fallender Temperatur. Das Kurvenstück zwischen T_1 und T_2 ist also völlig irreversibel, es entspricht der Verkleisterung. Die Widerstandszunahme während der Verkleisterung wird verursacht durch die relative Abnahme der flüssigen Phase infolge der Quellung der Stärkekörner. Deshalb ist sie um so ausgeprägter, je geringer der Wassergehalt der Teige ist. Sie wächst übrigens auch mit der Korngröße der Stärke.

Im Gegensatz zu den absoluten Widerstandswerten der Kurven sind die Temperaturwerte T_1 und T_2 bis auf 0,2° reproduzierbar. Für die gleiche Stärkeart schwanken sie je nach der Herkunft, z. B.: Weizenstärke: $T_1 = 50{,}5$—$54{,}0°$, $T_2 = 58{,}4$—$61{,}6°$, Kartoffelstärke: $T_1 = 53{,}3$—$56{,}7°$, $T_2 = 60{,}2$—$61{,}5°$, Roggenstärke: $T_1 = 55{,}3°$, $T_2 = 61{,}5°$, Maisstärke: $T_1 = 57{,}1$—$61{,}9°$, $T_2 = 65{,}0$—$68{,}8°$, Reisstärke: $T_1 = 65{,}5°$, $T_2 = 71{,}4°$, Arrowrootstärke: $T_1 = 67{,}4°$, $T_2 = 74{,}1$—$74{,}6°$. Die Zahlen liegen also um so höher, je wärmer das Ursprungsland der Stärken ist; das gilt auch für verschiedene Herkünfte derselben Stärkeart und kann als Selbstschutz der Pflanzen angesehen werden.

Vom Elektrolytgehalt ist T_1 unabhängig, T_2 wächst mit steigender Konzentration an KCl. In Mischungen verschiedener Stärken können die Komponenten unter Umständen durch die amylographische Kurve erkannt werden. Tanninzusatz zu einer Stärke setzt T_1 und T_2 um den gleichen Betrag herab.

F. Erbe.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Stamm, A. J., und R. M. Seborg, **Äußerste Herabsetzung des Schwellens und Schrumpfens von Holz. Behandlung (desselben) mit synthetischen harzbildenden Stoffen.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1164, 1936.)

Die Poren sollen angefüllt werden mit nicht polymerisierten polaren Molekülen, welche sich mit den freien OH^--Gruppen der Zellulose verbinden. Die Polymerisation folgt hierauf. Einfach, billig und erfolgreich sind Phenol-Formaldehyd-Harze, da Phenol das Holz stark quillt, da sein Überschuß aber leicht verdampft. — Bei Aufnahme von nur 15 Gew.-Proz. des Harzes in die Holzporen wird das Schrumpfen schon um 50 Proz., bei Aufnahme von 30—50 Gew.-Proz. aber sogar um 70 Proz. herabgesetzt. Die Wirkung wird nicht durch eine Verzögerung der Wasseraufnahme bedingt (wie beim Imprägnieren mit Wachs), sondern durch Gleichgewichtsverschiebung. Ein vorheriges Einleiten der Polymerisationsreaktion ist zu vermeiden. Beim Durchsägen des Holzes bleibt die Schutzwirkung voll bestehen. Die Härte des Holzes und seine Festigkeit senkrecht zur Maserung, werden durch die Behandlung erheblich erhöht. Das mit Phenolharz behandelte Holz läßt sich gut leimen. Geleimtes Holz läßt sich noch mit Phenolharz behandeln, ohne daß die Verleimung beeinträchtigt wird. Pr.

Szymanowitz, R., und B. H. Porter, **Kolloider Graphit und seine Rolle in der keramischen Industrie.** (Bull. Amer. Ceram. Soc. **16**, 282, 1937.)

Historische Angaben über kolloiden Acheson-Graphit. Die Eigenschaften desselben werden an Hand von Röntgendiagrammen erörtert. Die kolloiden Ölsuspensionen des Graphits dienen zum Schmieren der Walzen beim Tafelglasziehen nach Fourcault bei Temperaturen von etwa 450° C sowie der Formen bei der üblichen Hohlglas-Handarbeit und bei den automatischen Glasblasemaschinen nach Owens und nach O'Neill. Der auf der Eisenform sich bildende Graphitfilm verhindert das Anbacken des Glases an der Eisenform. Ferner ist dieselbe Emulsion vorteilhaft beim Schmieren der Ketten von kontinuierlichen Emaillieröfen und Einbrennöfen. Formwerkzeuge des Glasbläsers bei der Lampenarbeit werden vorteilhaft im heißen Zustande in eine wässerige Graphitsuspension getaucht. Pr.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Work, L. T., C. Swan, A. Wasmuth und J. Mattiello, **Fischöl.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1022, 1936).

Die Hitzebehandlung von Menhäden-Fischöl, einer Art Heringsöl, wird bis zu 296° getrieben, wobei laufende Messungen der üblichen Fettkonstanten durchgeführt werden. In vieler Hinsicht verhält sich Fischöl ähnlich wie Leinöl, nur die Verseifungszahl und die Glyzerinzahl fallen mit steigender Viskosität. Bis zur Viskosität von 53 Poisen und zur Säurezahl 9,9 wird kein „Leberigwerden" bemerkt, wenn gekochtes Fischöl mit ZnO oder „peacock blue" vermahlen wird. Pr.

Curme jr., G. O., und S. B. Douglas, **Harzartige Abkömmlinge des Vinylalkohols.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1123, 1936.)

Besprechung der technischen Daten der „Co-Polymeren" Vinylazetat—Vinylchlorid-Harze. Hier ist im Vergleich mit anderen Kunstharzen, trotz völlig anderer Struktur, die größte Annäherung an

Zellulosederivate zu bemerken. Die Beständigkeit gegen Wasser, Säuren, Alkalien, Alkohole ist groß. Die Produkte sind stabil, nicht entflammbar und frei von Geruch. Man kann formbare plastische Massen und Lacke aus ihnen bereiten. Die ,,Co-Polymere" sind löslich in Ketonen, Chlorkohlenwasserstoffen und Dioxan; aromatische Kohlenwasserstoffe lösen nur die niedrig polymerisierten Anteile und quellen die Hochpolymeren. Pr.

Littmann, E. R., **Terpen-Maleinsäureanhydrid-Harze.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1150, 1936.)

Chemie und Eigenschaften dieser neuen Gruppe von Harzen, die eine Ergänzung der Alkydharze bilden. Pr.

Douglas, S. D., und W. N. Stoops, **Verteilung der Polymere in Vinylester-Harzen.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1152, 1936.)

Die Bestimmung der Molekulargewichte ist möglich auf Grund kryoskopischer und viskosimetrischer Messungen. Zur Fraktionierung des Polymerengemisches wird das Harz in Azeton gelöst und mit Azeton—Wasser-Mischungen gefällt; in der überstehenden Flüssigkeit wird das Restharz als Trockenrückstand bestimmt. An den unterteilten Fraktionen werden neben den Molekulargewichten die Heißverformbarkeit, Wasserabsorption, Refraktion und Brinnellhärte gemessen. Pr.

Blaikie, K. G., und R. N. Crozier, **Polymerisation von Vinylazetat.** Ind. Engng. Chem. **28**, 1155, 1936.)

Auf Grund des chemischen Verhaltens wird dargestellt, daß diese Polymere aus mehr oder weniger langen Ketten bestehen, die je nach der Löslichkeit des Polymers durch schwache Querverbindungen mehr oder weniger fest verknüpft sind. Besprechung folgender Verhältnisse: Reinheitsgrad, Polymerisationstemperatur, Lösungsmittel, Katalysatoren, prozentuale Umwandlung, technische Erzeugung, unlösliche polymerisierte Vinylazetate, sekundär Polymerisation, Depolymerisation durch heiße Essigsäure, Zertrümmerung durch Heißwalzen, Säurehydrolyse in verdünntem Alkohol, alkalische Hydrolyse, Viskosität der reazetylierten Harze, Co-polymer mit Divinyläther. Pr.

du Pont de Nemours, E. I., & Co., **Methacrylatharze.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1160, 1936.)

Methacrylsäureester polymerisieren sich unter dem Einfluß von Wärme, Licht und Sauerstoff. Die Harze sind transparent, zeigen hohen Erweichungspunkt und viele andere gute technische Eigenschaften. Die Viskosität der Monomere ist gering, ihre Polymerisation gelingt leicht. Die Beständigkeit der Polymere ist gut gegen Wasser, Öl, Alkohol, Säure und Alkali. Die elektrischen Eigenschaften sind günstig. Die Lösungen dienen zur Imprägnierung von Papier und Textilien. Einzelheiten über die Kombination verschiedener Akrylderivate werden mitgeteilt. Pr.

Thomas, C. A., und F. J. Soday, **Harze aus gekrackten Destillaten. Dispergierungs- und Benetzungseigenschaften.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1174, 1936.)

Trotz der Billigkeit des Erdöls als Rohstoff ist die Reaktionsführung für die Erzeugung gleichmäßiger Harze wegen der sehr heterogenen Bestandteile des Petroleums schwierig. Die ,,Santo-Harze", verschiedene Typen mit verschiedenen Eigenschaften, werden durch genaue Auswahl der Kohlenwasserstoffe und Behandlung bei definierten Bedingungen hergestellt. Einige reaktionsfähige C—H-Verbindungen werden zu ziemlich niedrigmolekularen Stoffen polymerisiert, der Prozeß wird unterbrochen, die Harze werden in trocknende Öle eingebracht und zur Bildung von Firnishäuten gebracht, und diese werden einem zweiten Polymerisationsvorgang unterworfen. Beim Anmachen einer Farbpaste aus diesen mit Gasolin verdünnten Harzen und TiO_2 als Pigment ergeben sich die besten Dispersionseigenschaften und die höchste Fließbarkeit. Pr.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Wilson, R. E., P. C. Keith jr., und R. E. Haylett, **Flüssiges Propan, Verwendung im Beseitigen von Wachs und Asphalt sowie in der Raffination schwerer Öle.** (Ind. Engng. Chem. **28**, 1065, 1936.)

Flüssiges Propan ist in allen Phasen der Herstellung von Schmierölen ein sicheres und für viele Zwecke brauchbares Lösungsmittel. Bei niedrigen Temperaturen löst es Wachs. Bei hohen Temperaturen schlägt es viele mißliebige Begleitstoffe nieder. Als Nebenprodukte fallen eine Serie wertvoller Wachse mit hohen Schmelzpunkten, Petrolatum guter Qualität und Asphaltsorten an, welch letztere sich gut emulsionieren lassen und sehr günstige Duktilität — Eindringtiefe-Verhältnisse aufweisen. Pr.

Bücherbesprechungen.

Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik. Von L. Bergmann. 230 Seiten, DIN A5. (Berlin 1937, VDI-Verlag.) Preis RM 18.50 (VDI-Mitglieder RM 16,50).

Trotz der Bedeutung, die der Ultraschall in den letzten Jahren in fast allen Zweigen der Naturwissenschaften und Technik gewonnen hat, fehlte bisher eine ausführlichere umfassende Behandlung dieses Gebiets. Daher ist die Herausgabe dieses Buches sehr zu begrüßen. In der Absicht, einen Leitfaden durch das große Gebiet zu geben, ist nicht alles erschöpfend behandelt worden, sondern es ist das Hauptgewicht auf die experimentellen Erscheinungen gelegt und es sind die theoretischen Arbeiten nur soweit berücksichtigt worden, wie dies für das Verständnis notwendig ist. Jedoch findet man in dem ausführlichen Schrifttumverzeichnis mit 483 Hinweisen die betreffenden Originalarbeiten angegeben. Der klare, gut gegliederte Text wird durch zahlreiche Abbildungen erläutert. Dieses Buch kann allen, die sich mit Ultraschallforschung beschäftigen, sehr empfohlen werden. H. A. Wannow.

Einführung in die Quantenchemie. Von Hans Hellmann. 350 Seiten mit 43 Abbildungen und 35 Tabellen. (Leipzig und Wien 1937, Verlag von Franz Deuticke.) Preis geh. RM 20.—, geb. RM 23.80.

Vom Verfasser wird in vorliegender Monographie eine in sich möglichst abgeschlossene Darstellung der Grundlagen der Quantenchemie erstrebt. Bei dem Umfange des Tatsachenmateriales war es, um die Einheitlichkeit und Geschlossenheit der Darstellung nicht zu gefährden, natürlicherweise nicht zu vermeiden, daß wichtige Teilgebiete, die in weiterem Sinne zur Quantenchemie gehören, nur kurz erwähnt oder unberücksichtigt bleiben mußten. In acht Kapiteln wird behandelt: die statistische Theorie, der mathematische Apparat der Quantenmechanik, die freien Atome, das Valenzschema der Chemie, die van der Waals'schen Kräfte, die Grundlagen der

Störungstheorie von Systemen aus viel Elektronen, die Theorie der chemischen Valenz als Vielelektronenproblem und die Wechselwirkung von bewegten Atomen und Molekülen. Es handelt sich hier um Tatsachen und Erkenntnisse, die auch dem Kolloidchemiker manche wertvolle Anregung geben werden. Das gebrachte Material an Formeln und Zwischenrechnungen wird mit genügender Ausführlichkeit gegeben, so daß die Materie auch dem diesen Gebieten Fernstehenden keine grundsätzlichen Schwierigkeiten bieten dürfte. Ausführliche Literaturangaben am Schluß der Kapitel erleichtern dem Forscher das Einarbeiten in die über den Rahmen der Monographie hinausgehenden Probleme und Fragen der Quantenchemie. M. Ulmann (Berlin-Dahlem).

Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen. Von J. H. de Boer. XII, 322 Seiten, mit 152 Abbildgn. (Leipzig 1937, J. A. Barth.) Preis brosch. RM 21.—, geb. RM 22.50.

Das de Boer'sche Buch, dessen englische Ausgabe bereits vor zwei Jahren erschien, liegt in seiner deutschen Fassung nicht nur als Übersetzung des englischen Werkes vor, sondern es stellt in mannigfacher Hinsicht eine wesentliche Neubearbeitung dar. Der Leitgedanke jedoch ist beibehalten worden: nämlich der Versuch, die Erscheinungen der Elektronenemission mit Hilfe der energetischen Verhältnisse bei der Adsorption von Atomen bzw. Molekülen zu erklären. Danach wird die Austrittsarbeit für Elektronen im wesentlichen durch die Änderung der Ionisationsenergie bei der Adsorption beeinflußt. Dieses Einbeziehen interatomarer Kräfte van der Waals'scher und elektrostatischer Natur macht den Standpunkt des Verfassers auch für den Chemiker besonders interessant. Zweifellos sind auch diese Grundvorstellungen, auf denen das Werk basiert, nicht der Diskussion entzogen, wie Prof. Schottky in seinem Geleitwort bemerkt, aber diese Art der Betrachtungsweise ermöglicht es, eine große Fülle von Erscheinungen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu betrachten. Nach ausführlichen Kapiteln über die Adsorptionserscheinungen zwischen Metallen und zwischen Metallen und Gasen, werden die elektrischen Phänomene beim lichtelektrischen Effekt, insbesondere im selektiven Empfindlichkeitsbereich, und bei der Elektronenleitung im Kristallgitter der Alkalihalogenide sowie von Halbleitern behandelt. Im Anschluß daran wird ein Überblick über das Verhalten von Oxydkathoden bei thermischer Elektronenemission und über die Eigenschaften von dielektrischen Zwischenschichten sowie Sperrschichten gegeben. Die Grundannahmen des Verfassers, die auch zur Erklärung dieser Erscheinungen durch Adsorptionsphänomene führen, vermitteln auf jeden Fall ein neuartiges Bild, dessen heuristischer Wert darin liegt, daß durch diese Verknüpfung eine Fülle von Problemstellungen angeregt wird, deren Lösungen dazu beitragen werden, unser Wissen auf diesem jetzt auch technisch so wichtigen Gebiete abzurunden und zu vertiefen. Das Buch erscheint insbesondere auch geeignet, die Zusammenarbeit zwischen Chemiker und Physiker auf diesem Gebiete inniger und fruchtbarer zu gestalten. Seine Lektüre kann daher nur wärmstens empfohlen werden. Teichmann.

Beiträge zur Elektronenoptik. Von H. Busch und E. Brüche. V, 156 Seiten, mit 209 Abbildungen. (Leipzig 1937, J. A. Barth.) Preis geb. RM 16.50.

In diesem Buch sind die Vorträge, die über diesen Gegenstand auf der Physikertagung 1936 gehalten worden sind, unter einem einheitlichen Gesichtspunkt unter Zufügung einiger ergänzender Abhandlungen zusammengestellt worden. Auf diese Weise gibt das Buch nicht nur einen Überblick über rein elektronenoptische Fragen, sondern es vermittelt gleichzeitig ein abgerundetes Bild über den Stand der heutigen Fernsehtechnik. Insbesondere ist auch die experimentelle Seite der Probleme nicht zu kurz weggekommen; besonders begrüßenswert ist beispielsweise eine zusammenfassende Darstellung über Sekundärelektronenvervielfacher, die jetzt vielfach zur Verstärkung photoelektrischer Ströme herangezogen werden. Die Namen der Mitarbeiter, die in Forschung und Technik selbst wesentlichen Anteil an den Fortschritten der Elektronenoptik und ihrer Anwendungen haben, bürgen für den Wert des Buches. Jeder, der sich einen Überblick über dies heute im Vordergrund des Interesses stehende Gebiet verschaffen und seinen Wissensdurst an der Quelle selbst stillen will, soll zu diesem Werk greifen. Teichmann.

The Renaissance of Physics. Von K. K. Darrow. 306 S. mit 44 Abb. (New York 1937, Macmillan Co.)

In diesem Buch wendet sich der Verfasser, der dem Fachmann schon längst als ein ausgezeichneter Führer beim Eindringen in ein neu erschlossenes Gebiet der Physik bekannt ist, mit größtem Erfolg an ein breiteres Laienpublikum. Er geht von der beschämenden Tatsache aus, daß die Physik, die ja letzten Endes der Ursprung des gesamten technisch-zivilisatorischen Fortschrittes der Menschheit ist, in der breiteren Öffentlichkeit kaum dem Namen nach bekannt ist. Er nennt die gegenwärtige Zeit das heroische Zeitalter der Physik. Denn wir erleben gerade in der Gegenwart ein Aufblühen der Physik, wie es in den vergangenen Jahrhunderten nie zu verzeichnen gewesen ist. Der Verfasser stellt es in Parallele zur Renaissance der Kunst, deren meisterliche Schöpfungen die Kunstwerke unserer heutigen Künstler überschatten. Aus diesen Überlegungen heraus wählte er den Titel seines Werkes. In ihm umreißt er die Errungenschaften dieser umfassenden „Wiedergeburt" der Physik. Er geht dabei von der Entwicklung der Vorstellungen über das Wesen der Elektrizität aus. Eingehende Betrachtungen über die Eigenschaften des Elektrons leiten zur Behandlung des Atoms über. Breiter Raum wird dabei den experimentellen Ergebnissen gewidmet, die in einer Sichtbarmachung von atomaren Prozessen bestehen. In einem besonderen Abschnitt wird das geheimnisvolle Wechselspiel zwischen Wellen- und Teilchen-Vorstellung behandelt, so daß im folgenden Kapitel über die Struktur des Atoms auch wellenmechanische Betrachtungen angestellt werden können. Dann wird noch ausführlich auf die Möglichkeit einer Elementarumwandlung eingegangen und es werden ausführlich die experimentellen Ergebnisse besprochen, die in den letzten fünf Jahren erzielt wurden, nachdem Rutherford und seine Mitarbeiter 1932 durch ihre bahnbrechende Arbeit über die künstliche Umwandlung von Lithium durch ein Protonenbombardement, das Tor zu diesem neuen Teilgebiet der Physik aufgestoßen hatten. In einem Schlußkapitel werden die gewonnenen Erkenntnisse zusammengefaßt, und es wird gezeigt, wie unser gesamtes Wissen den alten Menschheitsglauben von der Einheit in der Natur stützt. Die Darstellung ist derartig anregend und so frei von jedem schulmeisterlichen Ballast, daß man das Buch mit gutem Gewissen jedem nur einigermaßen naturwissenschaftlich interessierten Laien in die Hand

geben darf. Hinzukommt, daß es dem Verfasser gelungen ist, eine große Reihe ausgezeichneter Originalaufnahmen in sein Werk einzuflechten. Möge das Buch, dem wir in seiner Eigenart kein Werk der deutschen populär-wissenschaftlichen Literatur zur Seite stellen können, einen großen Leserkreis finden.

Teichmann.

Pathologie der Pflanzenzelle, Teil II. Pathologie der Plastiden. Von E. Küster-Gießen. (Protopl.-Monogr., Bd. 13.) XI, 152 Seiten mit 91 Fig. im Text. (Berlin 1937, Gebr. Borntraeger.) Preis geb. RM 16.—.

Mitten in die noch im Flusse befindlichen Untersuchungen führt uns diese Zusammenfassung von dem bekannten, an den Forschungen stark beteiligten Zellphysiologen. Wenn man sich über den Stand der Forschung zum physikalischen Zustand und strukturellen Aufbau besonders des Plastidenstromas einschließlich der aus der optischen Anisotropie zu ziehenden Schlußfolgerungen, über die neuesten Ergebnisse der Strahlenwirkungen auf die Plastiden und ihrer Beeinflussung durch Viruskrankheiten unterrichten will, so liegt hier der knappe, aber doch inhaltsreiche Führer in jene Fragen vor. Verf. schildert uns die der Pflanzenzelle eigentümlichen geformten Farbstoffträger als meist flüssige Gebilde, die experimentell manchen Zwangsformen unterliegen, infolge Wachstum abnorm gestaltet werden oder unter den verschiedensten äußeren Bedingungen kapillare Kontraktionen erleiden können. Mit dem Formwechsel geht wahrscheinlich immer, auch wenn wir das heute manchmal nicht erkennen, eine Strukturwandlung einher, die selbst so gegensätzliche Erscheinungen wie Agglutinationen, Quellung und Vakuolisation, Lipophanerose, Entquellung und verschiedene Stufen der Nekrose umfaßt, also auch zugleich Formänderungen betrifft. Gerade bei der Gliederung des behandelten Stoffes liegt also eine nicht zu unterschätzende Schwierigkeit, die aber mindestens für die heutige Kenntnis der Dinge glücklich überwunden worden ist. Auch wenn nicht Erscheinungen der Kolloidchemie der normalen und der pathologisch veränderten Plastiden, sondern zellmorphologische Gesichtspunkte den Haupteinteilungsgrund bilden, werden doch überall wie in andern Schriften des Verf. kolloide Gesichtspunkte bei dem angestrebten kausalen Verständnis der Erscheinungen herangezogen, an denen der Leser mit einer noch gar zu wenig beachteten Art organisierter Kolloidsysteme bekannt werden soll. Wo erforderlich, kommen auch einander entgegenstehende Deutungen zur Besprechung, ohne daß Verf. versäumt, seine eigene Ansicht deutlich zu kennzeichnen. Hans Pfeiffer (Bremen).

Neuere Erkenntnisse über die Vergütung der Holzeigenschaften. Von Dr.-Ing. K. Egner, VDI. Mitteilungen des Fachausschusses für Holzfragen beim Verein Deutscher Ingenieure und Deutschen Forstverein, Heft 18. 87 Seiten mit 40 Abbildungen. (Berlin 1937, VDI-Verlag). Preis RM 2.—.

Es ist nicht verwunderlich, daß von den vorhergehenden Heften schon ein Teil vergriffen ist. Denn bei ihrer Billigkeit bringen sie Wichtiges zu der nicht nur in Deutschland so bedeutsam gewordenen Holzfrage. Von diesen Heften geht das vorliegende am meisten auf Kolloidchemisches ein.

Zu den Verdichtungsverfahren unter gleichzeitiger Anwendung von Wärme (z. B. um das vorhandene Harz zum Schmelzen zu bringen) sei die Anregung gegeben, es auch einmal mit Diatherma zu versuchen, bei der die Erhitzung von innen heraus stattfindet.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei längerem Feuchtlagern die Zellwände der paraffingetränkten Hölzer nicht weniger Wasser aufnehmen als die bei ungetränkten. Nur erfolgt die Quellung und Wiedertrocknung langsamer. Steinkohlenteeröl wirkt in dieser Hinsicht besser.

Auch das grundsätzliche Verfahren: Durchtränkung mit hygroskopischen Lösungen von Zucker und Salzen hat man zur Verhinderung der Volumschwankungen versucht.

Zu den an vielen Stellen erwähnten Unterschieden eines Eindringens durch Diffusion oder Kapillarität sei erwähnt, daß die Durchtränkung mit leichtschmelzenden Metallen wohl deshalb so leicht erfolgt, weil hier jede Porenverquellung, durch welche sich andere Flüssigkeiten so oft selbst den Weg versperren, ausgeschlossen ist. R. E. Liesegang.

Das Gallium. Eine kritische Würdigung der Erkenntnisse mit experimentellen Beiträgen. Von Dr. rer. nat. Erich Einecke, Chem. Inst. der Christian-Albrecht-Universität zu Kiel. 156 Seiten, mit 17 Abb. (Leipzig 1937, Verlag Leop. Voß.) Preis kart. RM 12.—.

Die Chemie des Galliums, dieses von Mendelejeff 1871 vorausgesagten, unabhängig davon 1875 durch Lecoq de Boisbaudran aufgefundenen und zufolge seiner anfangs so erschwerten Zugänglichkeit erst in jüngerer Zeit eingehender erforschten Elementes hat binnen Jahresfrist zwei bedeutsame zusammenfassende Darstellungen erfahren, die sich zwar unvermeidlich teilweise überschneiden, im übrigen aber einander auf das glücklichste ergänzen und der weiteren Erkenntnis des Elementes von der O.-Z. 31 die Wege ebnen werden.

Wenn im Ga-Band der 8. Auflage des Gmelin-Handbuches ein Gremium zuverlässigster Referenten in bekannter Gründlichkeit das gesamte Literaturmaterial enzyklopädisch sichtete und ordnete, hat mit vorliegendem Buche ein jüngerer, durch schöne eigne Experimentalarbeiten um die Galliumchemie verdienter Forscher auf Grund solcher persönlicher Vertrautheit eine schon in ihrer Form ansprechende und anregende Monographie geschrieben. Die sichere kritische Beherrschung des ganzen Stoffes läßt ihn nach vielseitigen Gesichtspunkten, selbst chemische Grenz- und Anwendungsgebiete berücksichtigend, die wesentlichen Züge unserer derzeitigen Kenntnis herausarbeiten und ihre Lücken und künftigen Aufgaben hervorkehren. Trotz des beschränkten Umfanges von ca. 130 Textseiten hat der Verf. reichlich statistisches Material eingeflochten; und die chronologisch geordnete Bibliographie [die übrigens geradezu sinnenfällig Frühzeit (1875—85) und Neubelebung (etwa seit 1918) der Galliumforschung an der Zahl der Literaturdaten erkennen läßt] vervollständigt den Wert dieser Schrift. H. Menzel (Dresden).

Berichtigung. In der Arbeit J. Obrist, „Über eine neue Methodik zur Erzeugung von ‚Liesegang-schen Ringen' in Gelen" (Kolloid-Z. **81**, 327, 1937) sind durch ein bedauerliches Versehen die Figuren 1 und 2 vertauscht worden.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. - DA 1200 IV. Vj. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Januar 1938

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Thomasiusstraße 2

Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Die Mitgliedsbeiträge für 1938

sind jetzt fällig. Sie betragen wiederum nur

RM 3.— für Einzelmitglieder,
,, 1.50 für nichtpromovierte Studenten und akademische Assistenten,
,, 10.— für Firmen und Institute.

Wir bitten um alsbaldige Überweisung auf das Postscheckkonto der Kolloid-Gesellschaft e. V., beim Postscheckamt Dresden Nr. 34760.

Ausländer zahlen der Einfachheit halber am besten für mehrere Jahre im voraus, und zwar durch Postanweisung, durch Bankscheck oder in Banknoten in der Währung ihres Landes (umgerechnet zum amtlichen Kurs) direkt an den Schatzmeister Dr. Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32.

Nach Eingang des Beitrages wird die quittierte Mitgliedskarte zugesandt.

Mitglieder, die noch einen Beitragsrückstand haben, also noch nicht im Besitz der Mitgliedskarte für 1937 sind, bitten wir, diesen jetzt sofort mit auszugleichen.

Beiträge, die nicht umgehend am Anfang des Jahres 1938 eingehen, werden zuzüglich Spesen durch Postnachnahme eingezogen.

Bei dieser Gelegenheit bitten wir unsere Mitglieder auch darum, uns Änderungen ihrer Anschrift stets unverzüglich mitzuteilen.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der November-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch H. Pallmann und H. Erbring:

Bottini, Dr. Ottaviano, Portici (Italien), R. Universita di Napoli, Istituto di chimica agraria.

Adressen-Änderungen

Bauermeister, Dr.-Ing. Gert, früher Steinau, jetzt Friesenheim bei Ludwigshafen, Luitpoldstrasse 137.

Köhler, Dr. Rudolf, Düsseldorf, Straße abändern in: Christophstr. 41.

Werner, Dr. Karl, früher Mainz-Mombach, jetzt Neu-Isenburg bei Frankfurt a. M., Hermann-Göring-Str. 60.

Tagesnachrichten

Aachen. Dr. habil. H. Borchers, Dozent an der Technischen Hochschule Aachen, wurde unter Ernennung zum a. o. Prof. in der Fakultät für Chemie der Technischen Hochschule München der Lehrstuhl für Metallurgie und Metallkunde übertragen.

Berlin. Dr. Ing. F. Todt, Generalinspekteur für das deutsche Straßenwesen, wurde der Siemens-Ring verliehen, die höchste Auszeichnung der Siemens-Ring-Stiftung, mit der Begründung, des Führers großen Gedanken der Schaffung von Reichsautobahnen mit wissenschaftlichen Methoden technisch verwirklicht zu haben.

X. Internationaler Kongreß für Chemie in Rom vom 15.—21. Mai 1938. In den ersten Tagen des Monats Januar werden allen Fachgenossen, die sich wegen der Teilnahme am Rom-Kongreß an die Deutsche Geschäftsstelle Rom-Kongreß gewandt haben, die offiziellen Anmeldevordrucke zugehen. Schon jetzt sei auf folgendes hingewiesen: Vortragsanmeldungen müssen bis zum 22. Januar bei der „Deutschen Geschäftsstelle Rom-Kongreß" Berlin W 35, Postdamer Str. 111, eingelaufen sein. Ihnen muß eine kurze Inhaltsangabe beigefügt werden, damit die Kongreßleitung in der Lage ist, Wünsche zu äußern und Überschneidungen zu vermeiden. Das ausführliche Manuskript muß bis zum 25. Februar vorliegen, weil die Manuskripte bis zum 28. Februar in Rom eingereicht werden müssen. Spätere Zusendungen schließen die Aufnahme in das Vortragsprogramm aus und ebenso unmittelbare Anmeldungen in Rom. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß sowohl die Anmeldungen zur Teilnahme als auch zu den Vorträgen nur über die Deutsche Geschäftsstelle Rom-Kongreß erfolgen können. Für die Reise sind sowohl Kongreß-, als auch Studienfahrten geplant. (Nähere Einzelheiten über Kosten siehe „Angewandte Chemie", Heft vom 30. Dezember 1937.)

Bitterfeld. Dr. R. Suchy, Direktor der I. G. Farbenindustrie A. G. Bitterfeld, beging am 7. November 1937 seinen 60. Geburtstag.

Breslau. Das Preußische Staatsministerium hat auf Antrag des Reichs- und Preußischen Ministers für Wissenschaft, Erziehung und Volksbildung beschlossen, daß die Universität und die Technische Hochschule in Breslau als selbständige Hochschuleinrichtungen erhalten bleiben. Doch ist der Reichs- und Preußische Minister für Wissenschaft, Erziehung und Volksbildung ermächtigt, einzelne Institute und Einrichtungen der beiden selbständigen Hochschulen zusammenzulegen sowie gemeinsame Institute neu einzurichten und auszubauen.

Prof. Dr. phil. C. A. Rojahn, Direktor des Instituts für Pharmazie und Nahrungsmittelchemie der Universität Halle a. S., wurde zum Direktor des Pharmazeutischen Instituts der Universität Breslau ernannt. Den 1937 an ihn ergangenen Ruf nach Teheran hat er abgelehnt.

Chemnitz. Unser Mitglied Dr. Otto Rammstedt, Chemnitz, ist am 29. Dezember 1937 im 61. Lebensjahr verstorben.

Coimbra (Portugal). Die Universität besteht 400 Jahre.

Dresden. Prof. Dr. Robert Luther, der Altmeister der wissenschaftlichen Photographie, vollendete am 2. Januar 1938 das 70. Lebensjahr.

Göttingen. Die Göttinger Gesellschaft der Wissenschaft ernannte zu korrespondierenden Mitgliedern in der Mathemat.-Naturwissenschaftl. Klasse: Prof. Dr. H. Geiger, Ordinarius für Physik an der Technischen Hochschule Berlin; Dr. W. Heisenberg, Prof. der theoretischen Physik an der Universität Leipzig; Prof. Dr. R. Kuhn, Direktor des Instituts für Chemie am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung Heidelberg; Prof. Dr. W. A. Roth, Leiter des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule Braunschweig.

Halle a. d. S. Geh. Rat Prof. Dr. Emil Abderhalden wurde von der Italienischen Radio-Biologischen Gesellschaft in Bologna zum Ehrenmitglied ernannt.

Karlsruhe. Dr. R. Scholder, n. b. a. o. Prof., wurde zum o. Prof. und Direktor des Chemischen Instituts der Technischen Hochschule Karlsruhe ernannt.

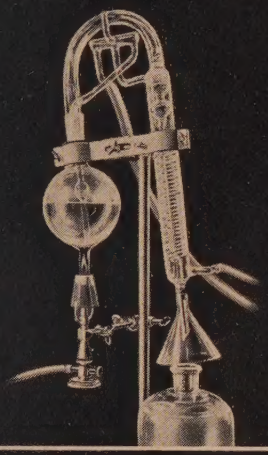
Köln. Dr. K. Alder, a. o. Prof. für organische Chemie an der Universität Kiel, wurde in gleicher Eigenschaft an die Universität Köln berufen.

Sorau. Das Forschungsinstitut für Bastfasern in Sorau unter Leitung von Prof. Dr. Schilling wird im Einvernehmen mit dem Reichs- und Preußischen Ministerium für Ernährung und Landwirtschaft der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft angeschlossen.

Stuttgart. Dr.-Ing. J. Fischer, Karlsruhe, erhielt einen Lehrauftrag an der Technischen Hochschule Stuttgart für „Theorie der Elektronenröhren".

Wien. Prof. Dr. E. Späth von der Universität Wien wurde zum Ehrenmitglied der Assoc. Italiana di Chimica und zum Ehrenmitglied der Société de Chimie Industrielle in Paris ernannt.

Selbsttätiger
Wasserdestillations-Apparat



nach Dr. Stadler, DRGM

aus

JENA^er Geräteglas 20

im Pendelhalter

drehbar aufgehängt

SCHOTT & GEN. JENA

Bitte Druckschrift 5961 anfordern vom

JENA^er GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Zum Antritt per sofort oder später von Gummiwerk in Norddeutschland

Hochschul-Chemiker

mit eingehenden praktischen und theoretischen Erfahrungen auf dem Gebiete der

Kautschuk-Latex-Verarbeitung

gesucht. — Gute kolloidchemische Kenntnisse sind erforderlich!

Bewerbungen
mit Lichtbild, Zeugnisabschr. etc. sind zu richten unter **T. 1217** a. d. Expd. d. Kolloid-Zeitschrift, Dresden-Bl.

Einbanddecken

für den **Band 80/81** der „Kolloid-Zeitschrift" sowie für frühere Bände können Sie zum Preise von RM 2.– durch **Ihre Buchhandlung** oder vom **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.,** beziehen.

MEMBRANFILTER

Membranen

jeder Porenweite nach Zsigmondy-Bachmann

Membranapparaturen

nach Zsigmondy, Thiessen, Manegold

Für Dialyse, Osmose, Filtration

Verlangen Sie Liste Fili 8

Membranfilter-Ges. m. b. H. Göttingen

Journal of the Indian Chemical Society

Founded in 1924

This Journal is published monthly under the patronage of the Indian Chemical Society and printed at the Calcutta University Press. The object of the Society is to cultivate and promote the cause of chemical science and allied branches of learning and to co-operate with other organisations and to publish original memoirs in chemistry and allied branches of science through the medium of the Society's organ.

The Society is open to all persons over 20 years of age or partnership firms or companies who are interested in or connected with chemical industries and chemical researches.

Annual subscription for Fellows Rs 15.—
Annual subscription for non-Fellows 16.—

The Journal publishes the majority of research work in both pure and applied chemistry carried out in various laboratories in India.

12 Issues of the Journal are published annually.

All communications should be addressed to the Secretary, Indian Chemical Society, 92, Upper Circular Road (P. O. Box No. 10857), Calcutta (India).

Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen

Von Dr. **Wilhelm Jost**
Professor an der Universität Leipzig

VIII, 231 Seiten mit 60 Abb. (1937) Preis RM 20.—, in Ganzleinen geb. RM 21.—
(Band 2 der Sammlung „Die chemische Reaktion", herausgegeben von K. F. Bonhoeffer-Leipzig und H. Mark-Wien.)

Inhalt (Hauptkapitel): **I. Formale Behandlung der Diffusionsvorgänge — II. Fehlordnungserscheinungen in Kristallen — III. Elementarvorgänge bei Reaktionen fester Stoffe — IV. Anlaufvorgänge — V. Allgemeine Reaktionen im festen Zustand.**

MOTORTREIBMITTEL

Von Dr. Ing. **C. Walther**

VIII, 108 Seiten mit 19 Abb. (1937) Preis RM 6.—, in Ganzleinen geb. RM 7.—
(Band 41 der „Technischen Fortschrittsberichte")

Inhalt (Hauptkapitel): **I. Treibstoff und Motor — II. Destillation — III. Flüssige Treibstoffe aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen — IV. Spalten — V. Hydrierung — VI. Raffination — VII. Gasförmige Treibstoffe.**

Die Ergebnisse der Forschung und deren Anwendungen in der Praxis haben das gesamte Treibstoffgebiet in vielen Dingen während der letzten Jahre maßgeblich umgestaltet. Immer größere Mengen Treibstoff werden durch Synthese gewonnen. Neue Verfahren, wie das des Polymerisierens, sind in die Erdölraffinerie eingezogen. Die grundlegenden Veränderungen in der Destillation, in der Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus gasförmigen, in der Hydrierung, in der Spaltung, in der Raffination usw. sind Gegenstand der Behandlung. Der Verfasser gibt auf Grund seiner umfassenden Erfahrungen ein anschauliches Bild der neueren Verfahren.

Ausführliche Prospekte kostenlos!

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

QUALITÄT

Bitte fordern Sie kostenlos Druckschrift Nr. 1936 von der

A.-G. vorm.

SEIDEL & NAUMANN

Dresden

Ein neues Kolloid,

ein vielseitiges synthetisches Produkt, hergestellt aus deutschen Rohstoffen, ist die „TYLOSE". Sie eignet sich hervorragend als Bindemittel, Emulgiermittel, Dispergiermittel, Verdickungsmittel. Tylose läßt sich mit gutem Erfolg an Stelle von ausländischen Pflanzenschleimen (Tragant usw.) verwenden. Fordern Sie auch nähere Erläuterungen über

»TYLOSE«

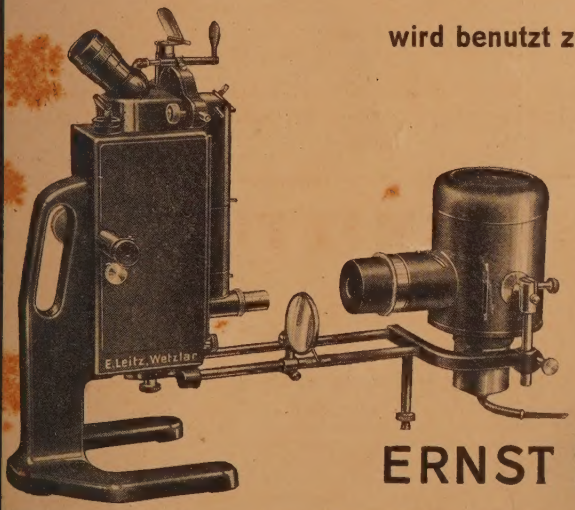
Alleinhersteller: Kalle & Co. Aktiengesellschaft
Wiesbaden-Biebrich

Zu beziehen durch die Farben-Vertretungen der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

---

Leitz LEIFO-Photometer

mit variabler Schichtdicke



wird benutzt zu:

1. Extinktionsmessungen
2. Konzentrationsbestimmungen in der Kolorimetrie und Nephelometrie
3. p_H-Messungen
4. Glanzmessungen an Papier und ähnlichen Objekten
5. Messungen der Lichtdurchlässigkeit an festen Körpern
6. Schwärzungsmessungen an photographischen Schichten
7. Dreifarbenanalyse an festen und flüssigen Objekten in Aufsicht und Durchsicht

Verlangen Sie unsere Druckschriften „Leifo" A-F.

ERNST LEITZ, WETZLAR

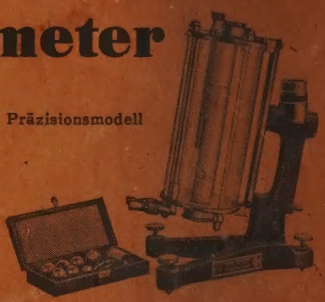
Dec 15 '38

Höppler-Viskosimeter

Industriemodell

D.R.P.

Präzisionsmodell



Der von Wissenschaftlern, Praktikern und staatlichen Instituten anerkannte Absolutzähigkeitsmesser von Weltruf. Von allen bisher bekanntgewordenen Viskosimetern besitzt das

Höppler-Viskosimeter

den grössten Messumfang und die höchste Messgenauigkeit.

Messbereich: 0,01 bis 1 000 000 Centipoise (d. h. Gase und alle Flüssigkeiten sowie Pasten, Emulsionen usw. bis zur Konsistenz eines soeben noch fließenden Teers).

Messgenauigkeit: ± 0,1 bis ± 0,5% absolut. **Messergebnis:** im absoluten Maßsystem (Centipoise).

Temperaturbereich: von −30° bis +100 bzw. 150° C.

Zur amtlichen Eichung bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zugelassen.

Angebot, Literatur und Prüfungsbericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durch

Gebr. Haake, Medingen bei Dresden Abteilung Apparatebau.

A. Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerhalb Deutschlands direkt vom Platz RM 1.— und Freiumschlag! — Zur weiteren Einführung erhalten Nicht-Abonnenten nur gegen Einsendung dieses Scheines ein Verzeichnis der Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat zur Probe. Geschäftsbedingung: gratis u. franko!

B. **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.

C. **EINZUG** von **FORDERUNGEN!** (Als Inkassobüro zugelassen!)

„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co.

Auskunfts- und Inkassobüro, Postanschrift: Leipzig S. 36

Chemie-Literatur: neu und alt in großer Auswahl!

Hugo Blanck, Chemiebuchhandlung,

Berlin-Charlottenburg 2, Knesebeckstraße 94

Spezialkataloge gratis!

Staatliche Porzellan-Manufaktur Berlin

Briefadresse: Berlin NW 87 Wegelystraße 1

Telegrammadresse: Porzellane Berlin

Geräte für Filtration und Dialyse

Ultrafiltriergeräte nach Bechhold-König D.R.P.
für die Ultrafiltration und Elektro-Ultrafiltration

Porzellan-Filtriertiegel, -Filtrierstäbchen D.R.P.
glühbeständig, gewichtskonstant

Nutschen mit auswechselbaren Sieb- oder porösen Schalen
dicht aufeinandergeschliffen, D.R.P.

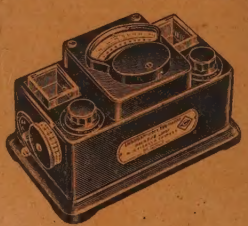
Heizbare Nutschen mit Bodenheizung D.R.P.

Filtrierkerzen — Ballonfilter

Porzellane für Zentrifugen

Kataloge und Angebote auf Verlangen kostenlos

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.—

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Dahlem, Garystr. 45/47 FERNRUF: 764939

Bitte beziehen Sie sich bei Bestellungen u. Anfragen auf die „Kolloid-Zeitschrift"